# Über die Reaktion von Phosphorwasserstoff mit Kupfersalz und von Arsenwasserstoff mit Cadmiumsalz

**Inaugural-Dissertation**

zur Erlangung der Doktorwürde
der Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Martin Luther-Universität Halle-Wittenberg

vorgelegt von

**Karl Pattock**
aus Merseburg

Halle (Saale) 1935

Eduard Klinz, Buchdruck-Werkstätten Halle (Saale), Dölauer Straße 14

# Über die Reaktion von Phosphorwasserstoff mit Kupfersalz und von Arsenwasserstoff mit Cadmiumsalz

**Inaugural-Dissertation**

zur Erlangung der Doktorwürde
der Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Martin Luther-Universität Halle-Wittenberg

vorgelegt von

**Karl Pattock**
aus Merseburg

Halle (Saale) 1935

Eduard Klinz, Buchdruck-Werkstätten Halle (Saale), Dölauer Straße 14

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Referent: Professor Dr. R. Scholder
Korreferent: Geheimrat Professor Dr. D. Vorländer
Tag der mündlichen Prüfung: 19. Dezember 1934

Meinen Eltern
in Dankbarkeit und Verehrung!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544723_0052

# INHALT


Seite

Einführung . . . . . 1

I. Ueber Phosphorwasserstoff-Additionsverbindungen von Cu(I)- und Ag-Halogeniden . 2

Einleitung . . . . . 2
Allgemeines . . . . . 3
Kupfer(I)chlorid — Phosphorwasserstoff . . . . 4
Darstellung von $CuCl.PH_3$ aus Kupfer(II)-salzlösung . 4
Kupfer(I)bromid — Phosphorwasserstoff . . . . 5
Kupfer(I)jodid — Phosphorwasserstoff . . . . 7
Analysenmethode . . . . . 9
Analysenzahlen . . . . . 10
Die Addition von Phosphorwasserstoff an Silberhalogenid 13
Analysenmethode und Analysenzahlen . . . . 15
Erörterung der Versuchsergebnisse . . . . . 16

II. Ueber die Reaktion von Phosphorwasserstoff mit Kupfer(I)- und Kupfer(II)-salzlösungen 17

Versuchsanordnung . . . . . 18
Analysenmethode . . . . . 19
Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf wässrige neutrale und ammoniakalische Kupfer(II)-salzlösungen . . 20
Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf alkoholische Kupfer(II)-salzlösungen . . . . . 21
Umsetzungen von Kupferphosphid mit Kupfersalzlösungen 23
Reaktionsverlauf bei der Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Kupfersalzlösungen . . . . . 25
Einwirkung von Salzsäure auf Kupferphosphid . . 25
Analysenzahlen der Kupferphosphide . . . . 28

III. Ueber Cadmiumarsenid . . . . . 29

Darstellung und Zusammensetzung der Arsenwasserstoff-Fällungen . . . . . 30
Analysenmethode . . . . . 32
Einwirkung von Salzsäure auf Cadmiumarsenid . . 32
Der Verlauf der Reaktion zwischen Cadmiumsalz und Arsenwasserstoff . . . . . 37
Analysenzahlen der Cadmiumarsenide . . . . 39

IV. Nachtrag . . . . . 43

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Kupfersalze 43
Analysenmethode . . . . . 44
Analysenzahlen . . . . . 44

Zusammenfassung . . . . . 45

## Einführung.

Schwermetallsalze können mit gasförmigen Hydriden in sehr verschiedener Weise reagieren. Es entsteht dabei meist durch doppelte Umsetzung das normale Derivat des Hydrids, es kann aber auch zu einer Oxydations-Reduktionsreaktion kommen, besonders wenn das Schwermetall edel ist und das Hydrid starke Reduktionskraft besitzt. Schließlich besteht noch eine dritte Möglichkeit der Reaktion, nämlich Anlagerung des Hydrids an das Schwermetallsalz unter Bildung einer Komplexverbindung. Diese Art der Reaktion mit Metallsalzen ist sehr allgemein bei $H_2O$ und $NH_3$ (Bildung von Hydraten und Ammoniakaten). Sie gelingt aber bei $H_2S$ und $PH_3$ nur noch in einzelnen Fällen unter ganz besonderen Vorsichtsmaßregeln.

Der erste Teil der Arbeit befaßt sich mit der Darstellung von Phosphorwasserstoff-Additionsverbindungen von Kupfer(I)- und Silberhalogeniden. Im zweiten Teil wird versucht, die zur Phosphidbildung führende gewöhnliche Reaktion von Phosphorwasserstoff mit Kupfersalz zu klären. Der dritte Teil der Arbeit befaßt sich mit der Reaktion von Cadmiumsalz mit Arsenwasserstoff. In beiden Fällen wurde außerdem die Säureeinwirkung auf das Phosphid bzw. Arsenid untersucht, da der Verlauf der Säureeinwirkung für die Frage nach dem chemischen Charakter dieser Arsenide und Phosphide von besonderer Bedeutung ist.

# I. Ueber Phosphorwasserstoff-Additionsverbindungen von Cu(I)- und Ag-Halogeniden.

## Einleitung.

Während bekanntlich $NH_3$ unter Bildung von Ammoniakaten sich sehr leicht an zahlreiche Metallsalze addiert, ist das Bestreben zur Bildung entsprechender Verbindungen mit $PH_3$ statt $NH_3$ sehr gering. In neuester Zeit konnte R. Höltje (Z. anorg. u. allgem. Chem. 190 [1930] 241; 197 [1931] 93; 209 [1932] 241) einige definierte $PH_3$-Additionsverbindungen darstellen und zwar von den Halogeniden des vierwertigen Titans, vierwertigen Sn und auch mit Al-Halogeniden. Andererseits stellte er fest, daß die Halogenide von Germanium, Zirkonium und Beryllium nicht mit $PH_3$ reagierten. R. Höltje schloß aus seinen Versuchen, daß nur Salze mit Molekül-Gittern mit $PH_3$ Additionsverbindungen bilden in Analogie mit den von W. Biltz u. E. Keunecke (Z. anorg. u. allgem. Chem. 147 [1925] 171) erzielten Ergebnissen über die Addition von $H_2S$ an Metallhalogenide. Der Allgemeingültigkeit dieser Regel steht nun allerdings ein älterer Befund von J. Riban (Compt. rend. 88 [1879] 581) entgegen; nach ihm bekommt man beim Einleiten von $PH_3$ in eine gekühlte Lösung von CuCl in starker Salzsäure weiße Kristalle der Zusammensetzung $CuCl.PH_3$. DieHalogenide des einwertigen Kupfers besitzen nach Grimm u. Sommerfeld (1926) ein Gitter aus nicht ionisierten Atomen, wie sie es allgemein beim Zinkblende- u. Wurtzittyp als wahrscheinlich annehmen. Ebenso besitzt das aus wässriger Lösung gefällte Silberjodid ein Zinkblendegitter und somit Atomgitter, während AgCl und AgBr Steinsalzgitter haben. Wenn auch die Frage, ob die Halogenide von Cu(I) und Ag Jonen- oder Atomgitter besitzen, noch nicht völlig geklärt ist, so steht doch fest, daß sie keinesfalls aus einem Molekülgitter aufgebaut sind.

Bei der Untersuchung von J. Krebs (Diss. Halle 1933) über die Einwirkung von $PH_3$ auf gelöstes CuCl wurden Beobachtungen gemacht, die für die Existenz einer Additionsverbindung von $PH_3$ an CuCl sprachen. Die Frage, ob tatsächlich Additionsverbindungen von $PH_3$ an Cu(I)-Halogenid und Ag-Halogenid existieren, interessierte einerseits im Blick auf die neueren Feststellungen von R. Höltje über Phosphoniakat-Bildung, andererseits konnte der Nachweis ihrer Existenz einen wertvollen Beitrag liefern zu der Frage nach dem Reaktionsmechanismus bei der Dar-

stellung von Schwermetallphosphiden durch Einwirkung von $PH_3$ auf Metallsalzlösungen.

Die Ammoniakatbildung der Cu(I) und Ag-Halogenide wurde systematisch untersucht von W. Biltz u. W. Stollenberk (Z. anorg. u. allgem. Chem. 114 [1920] 174 u. 119 [1921] 97) und zusammengestellt in nachfolgender Tabelle:

| | | | Addiertes $NH_3$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Cu | Cl | 3 | — | 1,5 | 1 | — |
| | Br | 3 | — | 1,5 | 1 | — |
| | J | 3 | 2 | — | 1 | 0,5 |
| Ag | Cl | 3 | 2 | 1,5 | 1 | — |
| | Br | 3 | — | 1,5 | 1 | — |
| | J | 3 | 2 | 1,5 | 1 | 0,5 |

Die Verbindungen $AgCl.2NH_3$ und $AgBr.NH_3$ konnten tensimetrisch im Gleichgewicht von AgCl (-Br) mit trockenem $NH_3$-Gas nicht nachgewiesen werden.

Dagegen erhält man nach Terreil (J. B. [1884] 450) $AgCl.2NH_3$ unter bestimmten Bedingungen aus wässriger $NH_3$-Lösung. Die Verbindung $AgBr.2NH_3$ liegt zwar nach G. Bodländer u. R. Fittig (Z. phys. Chem. 39 [1902] 597) in der Lösung von AgBr in konzentriertem Ammoniak vor, ist aber als solche bisher anscheinend nicht isoliert worden. Aus der zusammenfassenden Arbeit von W. Biltz (Z. anorg. u. allgem. Chem. 130 [1923] 93) ergibt sich, daß $CuCl.NH_3$ viel beständiger ist als die Monamminverbindung des CuBr bzw. CuJ. Ebenso ist die Monamminverbindung des AgJ unbeständiger als die des AgBr und AgCl.

## Allgemeines.

Bei den Versuchen zur Darstellung der Phosphoniakate von Cu(I)- und Ag-Halogeniden muß vor allem dafür gesorgt werden, daß der Phosphorwasserstoff nicht in der üblichen Weise unter Bildung von Phosphiden reagiert. Man verhindert die Phosphidbildung, indem man $PH_3$ bei niederer Temperatur einwirken läßt. Da $PH_3$ in Wasser sehr viel weniger löslich ist als $NH_3$, reicht die $PH_3$-Konzentration einer wässrigen Lösung für die Bildung einer Anlagerungsverbindung, bei der bekanntlich stets ein Gleichgewicht besteht, nicht aus. Dagegen löst sich $PH_3$ in gekühltem Alkohol sehr viel mehr. Andererseits kann man die Cu(I)- und Ag-Halogenide in ausreichendem Maße in Alkohol unter Zusatz von konzentrierter Halogenwasserstoffsäure lösen. Leitet man in eine solche Lösung $PH_3$ ein, so beobachtet man zunächst starke Absorption des Gases, später Ausscheidung einer kristallinen Verbindung, nämlich des gesuchten Phosphoniakats. Immerhin bestehen in der Darstellung der einzelnen Verbindungen erhebliche Unterschiede. Die Isolierung der Phosphoniakate

und ihre Befreiung von der Mutterlauge bringt ebenfalls Schwierigkeiten, da einerseits die intramolekulare Umsetzung zu Phosphid eintreten kann, andererseits bei Erhöhung der Temperatur auf Zimmerwärme der $PH_3$-Druck der Additionsverbindung so stark wird, daß sehr leicht ein partieller Zerfall eintritt.

### Kupfer(I)-Chlorid-Phosphorwasserstoff.

Man schlämmt 40 g frisch dargestelltes CuCl in 200 ccm Alkohol auf und bringt es durch Zugabe von 100 ccm konzentrierter HCl in Lösung. In die auf $-15^0$ C gekühlte Lösung wird bei dieser Temperatur $PH_3$ eingeleitet, nachdem zuvor die Apparatur durch gereinigten Stickstoff völlig luftfrei gemacht war. $PH_3$ wird zunächst stark absorbiert. Nach einiger Zeit tritt eine starke Abscheidung weißer Kristalle ein, sodaß schließlich ein Kristallbrei entsteht. Die Fällung wird auf gekühlter Nutsche abgesaugt, mit gekühltem Alkohol und Aether gewaschen und dann kurze Zeit auf Ton von anhaftendem Aether im leeren Exsikkator befreit. Die trockene Substanz zeigt meist eine leichte Verfärbung nach grau.

Gefunden:

47,82 % Cu, 26,80 % Cl, 22,77 % P,

Cu : Cl : $PH_3$ = 1 : 1,00 : 0,98.

Berechnet: für $CuCl.PH_3$

47,77 % Cu, 26,65 % Cl, 23,31 % P.

### Darstellung von $CuCl.PH_3$ aus Kupfer(II)-salzlösung.

Zur Darstellung der Verbindung $CuCl.PH_3$ kann man auch alkoholische $CuCl_2$-Lösung in gekühlten Alkohol eintropfen, der zuvor mit $PH_3$ gesättigt wurde. Beispielsweise kann man 100 ccm Alkohol bei $0^0$ C mit $PH_3$ sättigen und dann in diese Lösung durch Tropftrichter eine alkoholische Lösung von 34 g $CuCl_2.2H_2O$ in 100 ccm Alkohol langsam zutropfen, während gleichzeitig lebhaft $PH_3$ weiter eingeleitet wird. Die einfallenden Tropfen der tiefdunkelgrünen Lösung werden über olivbraun rasch farblos. Nachdem alles $CuCl_2$ zugegeben ist, bleibt die $PH_3$-Lösung einige Zeit klar, dann scheidet sich $CuCl.PH_3$ in reichlicher Menge in Form langer farbloser Nadeln ab. Die Aufarbeitung erfolgte wie beim vorhergehenden Präparat.

Gefunden:

48,82 % Cu, 25,88 % Cl, 23,21 % P

Cu : Cl : $PH_3$ = 1 : 0,95 : 0,97.

Die Ausbeute kann nicht unerheblich dadurch gesteigert werden, daß der Versuch bei $-18^0$ bis $-20^0$ C durchgeführt wird. Läßt man die Fällung einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur unter der Lösung stehen, so entweicht $PH_3$ gasförmig; gleichzeitig tritt Dunkelfärbung infolge der Phosphidbildung ein. Beim trocknen Erhitzen der Substanz im Röhrchen erfolgt Verpuffung unter Schwarzfärbung. Beim Eintragen in Brom-Salzsäure tritt zunächst keine erkennbare Reaktion ein, beim Erwärmen dagegen Explosion.

Es wurde beobachtet, daß bei fortgesetztem Durchleiten von $PH_3$ bei $-15^0$ bis $-20^0$ C die farblose Kristallisation von $CuCl.PH_3$ weniger wird und schließlich ganz verschwindet unter gleichzeitiger weiterer Absorption von $PH_3$. Die klare Lösung muß eine andere Verbindung als $CuCl.PH_3$ enthalten, entweder ein höheres Phosphoniakat wie $CuCl.2PH_3$ oder vielleicht auch ein Phosphonium-Kupfer(I)-Doppelhalogenid etwa $[CuCl_2]\ PH_4$. Diese Auflösung tritt schon ein, wenn auf ein Cu zwei Cl vorhanden sind, also bei Verwendung von $CuCl_2$-Lösung. Dagegen gelang es nicht, isoliertes $CuCl.PH_3$, das in Alkohol von $-15^0$ aufgeschlämmt war, durch Einleiten von $PH_3$ wieder in Lösung zu bringen. Diese Beobachtung kann vielleicht dahin gedeutet werden, daß die Wiederauflösung von $CuCl.PH_3$, die nur bei Anwesenheit von Cl-Jon in der Lösung erfolgt, auf der Bildung eines Phosphonium- Doppelchlorids beruht. Versuche, aus der mit viel $PH_3$ erhaltenen klaren Lösung einen Körper zu isolieren, mußten aufgegeben werden, weil diese sehr stark $PH_3$-haltigen Lösungen an der Luft sehr leicht explodieren.

Bei der Darstellung des Phosphoniakats durch Zutropfen von Cu(II)-Lösung zu gekühlter $PH_3$-Lösung wird zunächst Cu(II) zu Cu(I) reduziert, das entstehende CuCl wird durch $PH_3$ in Lösung gehalten, bis sich schließlich bei hinreichenden Konzentrationen das Phosphoniakat abscheidet.

### Kupfer(I)bromid — Phosphorwasserstoff.

Die Darstellung dieser Verbindung ist nach den beiden bei $CuCl.PH_3$ angegebenen Methoden möglich.

150 ccm Alkohol werden bei $0^0$ C mit $PH_3$ gesättigt und tropfenweise mit einer Lösung von 22 g $CuBr_2$ in 100 ccm Alkohol versetzt. Es tritt sofort Entfärbung und gleichzeitige Ausscheidung eines rein weißen, kristallinen Körpers ein. Unter dem Mikroskop erkennt man zu viereckigen Paketen aggregierte Stäbchen. Die Fällung wird unter Kühlung abfiltriert und mit tiefgekühltem absoluten Alkohol und Aether gewaschen. In der nachfolgenden Tabelle I wurde Präparat 1 bei $0^0$, Präparat 2 bei $-15^0$ C dargestellt.

Bei Präparat 3 wurden 10 g CuBr, dargestellt aus $CuSO_4 . 5H_2O$, KBr und $SO_2$, in 150 ccm Alkohol und 50 ccm $H_2O$ aufgeschlämmt und durch Zugabe von 65 ccm wässriger 40%iger HBr gelöst. In die Lösung wurde bei 0° C $PH_3$ eingeleitet. Nach etwa einer Stunde trat eine weiße, kristalline Fällung ein, die nach 2 Stunden breiartig wurde. Das abgesaugte und mit gekühltem Alkohol und Aether gewaschene Präparat wurde durch Ueberleiten von $CO_2$ vom Aether befreit. Dabei ging, wie die Analyse zeigt, auch schon $PH_3$ verloren. Für Präparat 4a und b wurde derselbe Versuch (vergl. Präparat 3) bei $-15°$ wiederholt. 4a wurde nach dem Waschen mit tiefgekühltem Alkohol im leeren Exsikkator auf Ton getrocknet. Bei 4b wurde das gewaschene Präparat feucht sofort zur Analyse gebracht und das Verhältnis Cu : $PH_3$ bestimmt.

Tabelle I.

| Nr. | % Cu | % Br | % P | Cu : Br : $PH_3$ |
|---|---|---|---|---|
| 1. | 36,33 | 43,87 | 16,69 | 1 : 0,96 : 0,94 |
| 2. | 35,97 | 45,60 | 17,56 | 1 : 1,01 : 1,00 |
| 3. | 36,93 | 47,53 | 15,88 | 1 : 1,02 : 0,88 |
| 4 a. | 37,01 | 47,90 | 15,46 | 1 : 1,03 : 0,86 |
| 4 b. | — | — | — | 1 — : 0,98 |

Berechnet für $CuBr . PH_3$:

35,81 % Cu, 45,01 % Br, 17,48 % P.

Aus Tabelle I ist ersichtlich, daß das CuBr-Phosphoniakat offenbar bei gleicher Temperatur eine höhere $PH_3$-Tension besitzt als das Chlorid. Man bekommt das Verhältnis Cu : $PH_3$ gleich 1 : 1 mit Sicherheit nur, wenn das ausgewaschene Präparat noch feucht zur Analyse gebracht wird. Ein Präparat, das auf Ton im leeren Exsikkator bei gewöhnlicher Temperatur 3 Tage verblieben war, enthielt nahezu kein $PH_3$ mehr. Ein anderes, das über konz. Schwefelsäure kürzere Zeit gehalten wurde, ergab das Verhältnis Cu : $PH_3$ = 1 : 0,76. Beim Uebergießen mit Wasser tritt allmählich Schwarzfärbung ein, mit verdünntem Ammoniak augenblicklich unter Aufbrausen. Das Bromid ist also hinsichtlich der $PH_3$-Tension noch unbeständiger als das Chlorid, zeigt aber etwas geringere Tendenz zur Phosphidbildung. Das Präparat wird schon bei 0° C rein weiß erhalten, während beim CuCl bei dieser Temperatur Dunkelfärbung eintritt. Auch die bei Gegenwart von überschüssiger HBr gefällte Additionsverbindung $CuBr . PH_3$ geht beim weiteren Einleiten von $PH_3$ bei $-10°$ C allmählich vollständig in Lösung, allerdings viel langsamer als $CuCl . PH_3$. Aus dieser Lösung scheidet sich die Verbindung wieder aus, wenn man bei gewöhnlicher Temperatur viele Stunden einen langsamen Stickstoffstrom durchleitet.

Die Analyse des Präparats wurde in derselben Weise durchgeführt wie bei $CuCl \cdot PH_3$.

Kupfer(I)jodid — Phosphorwasserstoff.

Die ersten Versuche zur Darstellung einer Additionsverbindung aus CuJ und $PH_3$ wurden in ganz ähnlicher Weise wie mit CuCl und CuBr durchgeführt. In tiefgekühltem Alkohol wurde frisch dargestelltes CuJ aufgeschlämmt und durch Zugabe von mehr oder weniger 70%iger Jodwasserstoffsäure ganz oder auch nur teilweise in Lösung gebracht. Dann wurde bei 0° bzw. —15° C $PH_3$ eingeleitet. Auf diese Weise erhält man perlmutterglänzende Blättchen, die auf Grund ihres qualitativen Verhaltens das gesuchte Additionsprodukt sein mußten. Sie wurden nach dem Waschen schnell auf Ton getrocknet. Die Analyse ergab jedoch hinsichtlich des $PH_3$-Gehalts stets eine $PH_3$-Verhältniszahl unter 1, schwankend zwischen 0,21 und 0,88. So wurde beispielsweise bei 3 Versuchen gefunden:

Tabelle II.

| Nr. | % Cu | % J | % P | Cu : J : $PH_3$ |
|---|---|---|---|---|
| 1. | 29,77 | 60,14 | 8,71 | 1 : 1,01 : 0,60 |
| 2. | 30,40 | 61,34 | 7,09 | 1 : 1,01 : 0,19 |
| 3. | 29,71 | 58,22 | 12,68 | 1 : 0,98 : 0,88 |

Diese wenigen Beispiele zeigen zur Genüge, daß offenbar die $PH_3$-Tension des dargestellten Cu(I)-Additionsprodukts bei Zimmertemperatur schon so hoch ist, daß unter Umständen schon beim Waschen, mit Sicherheit beim Trocknen wechselnde aber stets beträchtliche $PH_3$-Verluste eintreten. Dagegen wurde das Verhältnis Cu : J stets innerhalb der Fehlergrenzen gleich 1 : 1 gefunden. Bei den weiteren Versuchen wurde daher die kristalline Ausscheidung sofort feucht analysiert und zwar wurde nur noch das Verhältnis Cu : $PH_3$ des feuchten Präparats festgestellt. Die nachfolgende Tabelle III bringt eine Zusammenstellung der unter wechselnden Bedingungen durchgeführten zahlreichen Versuche.

Tabelle III.

| Nr. | Ansatz | | | | Temp. | Cu : $PH_3$ | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | g Cu | ccm Alk. | ccm $H_2O$ | ccm HJ | | in Präp. | |
| 1. | 5 | 50 | — | 0 | 0° | 1 : 1,66 | 1 × gewaschen |
| 2. | 5 | 50 | — | 1 | 0° | 1 : 1,66 | 1 × gewaschen |
| 3. | 5 | 50 | — | 5 | 0° | 1 : 1,60 | 3 × gewaschen |
| 4. | 5 | 50 | — | 10 | 0° | 1 : 1,87 | 1 × gewaschen |
| 5. | 5 | 50 | — | 15 | 0° | 1 : 1,71 | 3 × gewaschen |
| 6. | 5 | 50 | — | 25 | 0° | 1 : 1,95 | 1 × gewaschen |
| 7a. | 5 | 50 | — | 35 | 0° | 1 : 1,99 | 1 × gewaschen |
| 7b. | 5 | 50 | — | 35 | 0° | 1 : 1,48 | 9 × gewaschen |

| Nr. | Ansatz | | | | Temp. | Cu : $PH_3$ | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | gCuJ | ccm Alk. | ccm $H_2O$ | ccm HJ | | in Präp. | |
| 8. | 5 | 50 | — | 3 | +18° | 1 : 0,09 | 3 × gewaschen |
| 9. | 5 | 50 | — | 10 | +18° | 1 : 0,03 | 3 × gewaschen |
| 10. | 5 | 50 | — | 0 | −16° | 1 : 0,90 | 3 × gewaschen |
| 11. | 5 | 50 | — | 5 | −16° | 1 : 1,37 | 3 × gewaschen |
| 12. | 5 | 50 | — | 10 | −16° | 1 : 1,73 | 3 × gewaschen |
| 13. | 5 | 25 | 25 | 0 | 0° | — — | Phosphid! |
| 14. | 5 | 25 | 25 | 5 | 0° | 1 : 1,59 | 1 × gewaschen |
| 15. | 5 | 0 | 50 | 1 | 0° | 1 : 0,62 | 1 × gewaschen |
| 16. | 5 | 0 | 50 | 5 | 0° | 1 : 0,84 | 1 × gewaschen |
| 17. | 5 | 0 | 50 | 10 | 0° | 1 : 1,70 | 1 × gewaschen |
| 18. | 5 | 0 | 50 | 20 | 0° | 1 : 1,91 | 1 × gewaschen |

Von den Versuchen 1 bis 18 sind für die Frage nach der Zusammensetzung eines definierten Phosphorwasserstoff-Cu(I)-Additionsprodukts die Versuche 6, 7a u. 18 (Verhältniszahlen für $PH_3$ : 1,95, 1,99 u. 1,91) entscheidend. In diesen Versuchen wird offensichtlich die Grenzzahl für die $PH_3$-Addition erreicht, entsprechend der Verbindung $CuJ.2PH_3$. Alle übrigen $PH_3$-Verhältniszahlen liegen unter 2 und zeigen die verschiedensten Werte. Ob bei all diesen übrigen Versuchen Gemenge von nicht umgesetztem CuJ mit $CuJ.2PH_3$ vorliegen oder Gemenge niederer Phosphoniakate von CuJ mit oder ohne $CuJ.2PH_3$, bleibt offen. Zahlreiche Versuche, ein definiertes Monophosphin von CuJ entsprechend $CuBr.PH_3$ darzustellen, schlugen fehl. Entweder trat keine Addition von $PH_3$ ein oder wurde schon mehr als ein $PH_3$ auf ein CuJ aufgenommen. Hinsichtlich der Versuchsbedingungen zur Darstellung von $CuJ.2PH_3$ ergibt sich, daß bei Zimmertemperatur praktisch kein $PH_3$ addiert wird, daß aber andererseits eine Erniedrigung der Temperatur auf 0° C völlig ausreicht, und daß die Versuche bei tieferer Temperatur mit Kältemischung vielleicht infolge Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit ungünstiger ausfielen als bei 0°. Ferner ist Alkohol als Lösungsmittel geeigneter als Wasser, besonders bei geringem Jodwasserstoffzusatz. Ueberhaupt ist die Menge der zugesetzten Jodwasserstoffsäure sehr wichtig: mit steigendem HJ-Zusatz steigt auch und zwar in jedem Lösungsmittel die $PH_3$-Verhältniszahl. Daher wurde die Grenzzahl 2 $PH_3$ auch nur erreicht bei den Versuchen mit maximalem HJ-Zusatz. Gewaschen wurde stets mit gekühltem Alkohol. Dabei ist es nicht gleichgültig, wie oft gewaschen wird. Versuche 7a u. b wurden so durchgeführt, daß der Niederschlag in 2 Teile geteilt und bei a 1 mal, bei b 9 mal gewaschen wurde. Die Erniedrigung der Verhältniszahl bei 7b ist weniger als ein Herauswaschen von gebundenem $PH_3$ zu verstehen, viel eher als die Abgabe von $PH_3$ infolge der wesentlich längeren Zeitdauer des Waschens.

Die Verbindung $CuJ.2PH_3$ stellt man am besten aus alkoholischer Lösung bei $0^0$ unter Zusatz von sehr viel hochkonzentrierter Jodwasserstoffsäure her. Sie kristallisiert in kleinen perlmuttglänzenden Blättchen und hat bei gewöhnlicher Temperatur eine sehr viel stärkere $PH_3$-Tension als $CuBr.PH_3$. Versuche, bei denen die $PH_3$-Abgabe bei gewöhnlicher Temperatur im leeren Exsikkator verfolgt wurde, ergaben keinen Haltepunkt, der den Monophosphinen von CuJ entsprechen würde. Präparat Nr. 12 lieferte nach viertägigem Stehen im leeren Exsikkator das Verhältnis $Cu : PH_3 = 1 : 0{,}71$. Damit erklärt sich auch die Unmöglichkeit, die Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur unzersetzt zu trocknen. Man erhält dieselbe Verbindung $CuJ.2PH_3$ auch noch auf anderem Wege, durch doppelte Umsetzung einer $CuCl.PH_3$-Lösung, wie man sie bei tiefer Temperatur mit sehr viel $PH_3$ erhält (vergl. S. 5), mit in wässrigem Alkohol gelöstem Kaliumjodid.

8,5 g $CuCl_2.2H_2O$ wurden in 75 ccm Alkohol gelöst und bei $-15^0$ C in diese Lösung $PH_3$ eingeleitet. Nach Wiederauflösung des primär ausfallenden $CuCl.PH_3$ wurde eine Lösung von 12 g KJ in 25 ccm Wasser und 25 ccm Alkohol eingetropft. Der dabei entstehende Niederschlag wurde nach Anstieg der Temperatur auf $0^0$ abgesaugt und mit Alkohol 2 mal gewaschen.

Gefunden: $Cu : PH_3 = 1 : 2{,}05$.

Die Verbindung $CuJ.2PH_3$ kann mit Wasser übergossen werden, ohne daß Verfärbung eintritt. Sie gibt lediglich $PH_3$ als Gas ab. Beim Uebergießen mit Ammoniak dagegen beobachtet man sofortige Schwarzfärbung und gleichzeitige starke Gasentwicklung. Alle drei $PH_3$-Additionsverbindungen des Kupfers sind in Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol unlöslich. Die aufgefundenen Verbindungen entsprechen den Ammoniakaten gleicher Zusammensetzung.

## Analysenmethode.

Die Bestimmung von Kupfer, Halogen und Phosphorwasserstoff erfolgte aus drei gesonderten Einwagen, soweit es sich um Ermittlung der Prozente handelte.

Zur Kupferbestimmung wurde die abgewogene Substanz in einem bedeckten Philippsbecher mit verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von 1 bis 2 ccm Perhydrol solange gekocht, bis völlige Lösung eingetreten war. Das überschüssige Perhydrol wurde nach Zugabe von festem NaOH im Ueberschuß durch halbstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade zerstört. Dann wurde wieder mit Schwefelsäure angesäuert und auf ein bestimmtes Volumen ge-

bracht. Das Kupfer wurde im aliquoten Teil titrimetrisch nach der Methode von Bruhns (Chem. Ztg. 42 [1918] 301) bestimmt.

Eine zweite Einwage wurde im Porzellantiegel mit Lochdeckel mit Kalium-Natriumkarbonat zunächst gelinde erwärmt, bis der entweichende Phosphorwasserstoff nach schwacher Verpuffung völlig abgebrannt war. Dann wurde die Wärmezufuhr bis zum Schmelzen des Reaktionsgemisches gesteigert. Nach dem Abkühlen wurde Tiegel samt Deckel in einem Becherglas mit Wasser ausgekocht und die Lösung in einen Meßkolben filtriert. Aus einem abpipettierten Teil ließ sich das Halogen entweder gravimetrisch oder maßanalytisch bestimmen.

Zur Bestimmung des Phosphorwasserstoffgehalts wurde die Einwage so rasch wie möglich, um $PH_3$-Verluste zu vermeiden, in einen Erlenmeyer gebracht, der mit Tropftrichteraufsatz versehen und mit 2 bis 3 ammoniakalische Silbernitratlösung enthaltenden Péligotrohren verbunden war. Durch den Tropftrichter wurde sodann ammoniakalische Silbernitratlösung zugegeben und der entweichende Phosphorwasserstoff teils im Kolben, teils in den Vorlagen absorbiert. Nach gelindem Erwärmen des Kolbens unter gleichzeitigem Durchleiten von Stickstoff wurde der Inhalt von Kolben und Vorlagen in ein Becherglas gespült. Die Flüssigkeit samt Bodenkörper wurde im Wasserbade eingeengt, der Phosphor des Silberphosphids durch die überschüssige ammoniakalische $AgNO_3$-Lösung zu Phosphorsäure oxydiert und das ausgeschiedene Silber durch Zugabe von Salpetersäure gelöst. Um etwa gebildete phosphorige Säure in Phosphorsäure überzuführen, wurde zur Trockne eingedampft und mit etwas rauchender Salpetersäure abgeraucht. Der Rückstand wurde sodann in Wasser gelöst und in einen Meßkolben gefüllt. Durch Zugabe von Salzsäure wurde das Silber ausgefällt. Nach Absitzen des Chlorsilbers wurde von der überstehenden Lösung abpipettiert, das Kupfer mit $H_2S$ ausgefällt und im Filtrat die Phosphorsäure mit Magnesiamixtur gefällt und als $Mg_2P_2O_7$ ausgewogen.

Sollte nur das Verhältnis Cu : $PH_3$ ermittelt werden, wurde das noch feuchte Präparat zur Analyse gebracht. Es wurde dann Kupfer und Phosphor aus derselben Substanzmenge bestimmt. Der Gang der Analyse war derselbe wie bei der $PH_3$-Bestimmung, nur wurde noch der Eindampfrückstand mit konzentrierter Schwefelsäure im Sandbad abgeraucht, um die bei der Cu-Titration störende Salpetersäure zu entfernen.

Analysenzahlen.

Präparat $CuCl.PH_3$ S. 4.

Cu-Best.: O,5723 g gelöst zu 125 ccm; abpipettiert 25 ccm.
Verbr. ccm 0,1 n $Na_2S_2O_3$: 1. 8,61, 2. 8,61 = 47,82 % Cu.
Cl-Best.: 0,9555 g gelöst zu 150 ccm; abpipettiert 20 ccm.
Auswage an AgCl: 0,1380 g = 26,80 % Cl.
$PH_3$-Best.: 0,7337 g gelöst zu 125 ccm; abpipettiert 25 ccm.
Auswage an $Mg_2P_2O_7$ : O,1199 g = 22,77 % P.

Cu : Cl : $PH_3$ = 1 : 1,00 : 0,98.

Präparat CuCl.$PH_3$ S. 4.

Cu-Best.: 1,0161 g gelöst zu 125 ccm; abpipettiert 25 ccm.
Verbr. ccm 0,1 n $Na_2S_2O_3$: 1. 15,61, 2. 15,61 = 48,82 % Cu.
Cl-Best.: 1,0309 g gelöst zu 125 ccm; abpipettiert 25 ccm.
Verbr. ccm 0,1 n $AgNO_3$: 1. 15,05, 2. 15,05 = 25,88 % Cl.
$PH_3$Best.: 1,1963 g gelöst zu 150 ccm; abpipettiert 25 ccm.
Auswage an $Mg_2P_2O_7$: 1. 0,1680 g, 2. 0,1641 g = 23,21 % P (Mittel).

Cu : Cl : $PH_3$ = 1 : 0,95 : 0,97.

Präparate aus Tabelle I.

1. 1,6076 g in $HNO_3$ gelöst zu 150 ccm für Best. von Cu u. Br.
Cu-Best.: abpipettiert 25 ccm.
Verbr. ccm 0,1 n $Na_2S_2O_3$: 1. 15,31, 2. 15,31 = 36,33 % Cu.
Br-Best.: abpipettiert 25 ccm.
Auswage an AgBr: 1.2736 g, 2. 0,2760 g = 43,87 % Br.
$PH_3$-Best.: 1,3084 g gelöst zu 100 ccm; abpipettiert 25 ccm.
Auswage an $Mg_2P_2O_7$: 1. 0,1966 g, 2. 0,1953 g = 16,69 % P.

Cu : Br : $PH_3$ = 1 : 0,96 : 0,94.

2. Cu-Best.: 1,0393 g gelöst zu 100 ccm; abpipettiert 20 ccm.
Verbr. ccm 0,1 n $Na_2S_2O_3$: 1. 11,76, 2. 11,76 = 35,97 % Cu.
Br-Best.: Subst. feucht gelöst u. best. Cu : Br = 1 : 1,01.
a) Cu: Verbr. ccm 0,1 n $Na_2S_2O_3$: 1. 11,71, 2. 11,66 = 0,0743 g.
b) Br: Verbr. ccm 0,1 n $AgNO_3$: 1. 11,78, 2. 11,78 = 0,0941 gBr.
Aus Cu : Br = 1 : 1,01 u. 35,97 % Cu ergibt sich: 45,60 % Br.
$PH_3$-Best.: 1,0400 g gelöst zu 100 ccm; abpipettiert 20 ccm.
Auswage an $Mg_2P_2O_7$: 1. 0,1323 g, 2. 0,1300 g = 17,55 % P.

Cu : Br : $PH_3$ = 1 : 1,01 : 1,00.

3. Cu-Best.: 0,4400 g gelöst zu 100 ccm; abpipettiert 25 ccm.
Verbr. ccm 0,1 n $Na_2S_2O_3$: 1. 6,40, 2. 6,38 = 36,93 % Cu.
Br-Best.: 0,5574 g gelöst zu 125 ccm; abpipettiert 25 cm.
Verbr. ccm 0,1 n $AgNO_3$: 1. 6,63, 2. 6,63 = 47,53 % Br.
$PH_3$-Best.: 0,5721 g gelöst zu 100 ccm; abpipettiert 25 ccm.
Auswage an $Mg_2P_2O_7$: 1. 0,0813 g, 2. 0,0817 g = 15,88 % P.

Cu : Br : $PH_3$ = 1 : 1,02 : 0,88.

4 a. Cu-Best.: 0,7310 g gelöst zu 100 ccm; abpipettiert 20 ccm.
Verbr. ccm 0,1 n $Na_2S_2O_3$: 1. 8,54, 2. 8,49 = 37,01 % Cu.
$PH_3$-Best.: 0,9299 g gelöst zu 100 ccm; abpipettiert 20 ccm.
Auswage an $Mg_2P_2O_7$: 1. 0,1033 g, 2. 0,1030 g = 15,46 % P.

Cu : Br  $PH_3$ = 1 : 1,03 : 0,86.

Präparat Cu:Br:$PH_3$ über $H_2SO_4$ getrocknet S. 6.

Cu-Br-Verbindung: 1,4839 g Substanz in 100 ccm Lösung, davon 20 ccm = 0,2967 g Substanz. Verbr. 20 ccm 0,1 n $Na_2S_2O_3$ = 20,40 ccm. Gef. 13,76% Cu.

Br-Best.: 1,5746 g Substanz in 100 ccm Lösung, davon 20 ccm = 0,3149 g Substanz. Abgewogen 0,3220 g AgBr = 0,1370 g = 43,51% Br.

$PH_3$-Best.: 1,4698 g Substanz in 100 ccm Lösung, davon 20 ccm = 0,2940 g Substanz. Abgewogen 0,0823 g $Mg_2P_2O_7$ = 0,0230 g = 7,82% P.

Cu : Br : $PH_3$ = 1 : 1,02 : 0,78.

Präparate der Tabelle II aus CuJ u. $PH_3$.

1. Cu-Best.: 0,8825 g Substanz in 100 ccm Lösung, davon 20 ccm = 0,1765 g Substanz. Verbr. 20 ccm 0,1 n $Na_2S_2O_3$ = 19,08 ccm. Gef. 34,31% Cu.

J-Best.: 0,7560 g Substanz in 100 ccm Lösung, davon 20 ccm = 0,1512 g Substanz. Verbr. 20 ccm 0,1 n $AgNO_3$ = 7,53 ccm. Gef. 63,14% J.

$PH_3$-Best.: 1,1150 g Substanz in 100 ccm Lösung, davon 20 ccm = 0,2230 g Substanz. Abgewogen 0,0887 g $Mg_2P_2O_7$ = 0,0250 g = 8,78% P.

Cu : J : $PH_3$ = 1 : 1,0 : 0,81.

2. Cu-Best.: 0,8838 g Substanz in 100 ccm Lösung, davon 20 ccm = 0,1768 g Substanz. Verbr. 20 ccm 0,1 n $Na_2S_2O_3$ = 19,08 ccm. Gef. 34,24% Cu.

J-Best.: 0,8204 g Substanz in 100 ccm Lösung, davon 20 ccm = 0,1641 g Substanz. Verbr. 20 ccm 0,1 n $AgNO_3$ = 8,47 ccm. Gef. 65,34% J.

$PH_3$-Best.: 1,1900 g Substanz in 100 ccm Lösung, davon 20 ccm = 0,2380 g Substanz. Abgewogen 0,0905 g $Mg_2P_2O_7$ = 0,0256 g = 7,98% P.

Cu : J : $PH_3$ = 1 : 1,02 : 0,80.

3. Cu-Best.: 0,8773 g Substanz in 100 ccm Lösung, davon 20 ccm = 0,1755 g Substanz. Verbr. 20 ccm 0,1 n $Na_2S_2O_3$ = 18,92 ccm. Gef. 34,21% Cu.

J-Best.: 0,8458 g Substanz in 100 ccm Lösung, davon 20 ccm = 0,1692 g Substanz. Verbr. 20 ccm 0,1 n $AgNO_3$ = 8,74 ccm. Gef. 65,37% J.

$PH_3$-Best.: 1,0611 g Substanz in 100 ccm Lösung, davon 20 ccm = 0,2122 g Substanz. Abgewogen 0,0749 g $Mg_2P_2O_7$ = 0,0208 g = 7,64% P.

Cu : J : $PH_3$ = 1 : 1,04 : 0,82.

Präparate aus Tabelle III.

| Nr. | ccm 0,1 n $Na_2S_2O_3$ | Mittel g Cu | g Mg$_2$P$_2$O$_7$ | Mittel g P | Cu : P$H_3$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 6,03<br>6,03 | 0,0383 | 0,0110<br>0,0107 | 0,0030 | 1 : 0,86 |
| 2 | 25,7<br>25,7 | 0,1632 | 0,0765<br>0,0760 | 0,0213 | 1 : 0,87 |

| Nr. | ccm 0,1 n $Na_2S_2O_3$ | Mittel g Cu | g $Mg_2P_2O_7$ | Mittel g P | Cu : $PH_3$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 3. | 21,97 | 0,1395 | 0,3908 | 0,1089 | 1 : 1,60 |
| | 21,92 | | 0,3906 | | |
| 4. | 11,0 | 0,0698 | 0,2264 | 0,0637 | 1 : 1,87 |
| | 10,95 | | 0,2305 | | |
| 5. | 16,24 | 0,1033 | 0,3085 | 0,0863 | 1 : 1,71 |
| | 16,24 | | 0,3105 | | |
| 6. | 8,81 | 0,0560 | 0,1894 | 0,0533 | 1 : 1,95 |
| | 8,81 | | 0,1934 | | |
| 7 a. | 10,64 | 0,0676 | 0,2356 | 0,0657 | 1 : 1,99 |
| | 10,64 | | 0,2359 | | |
| 7 b. | 5,93 | 0,0376 | 0,0979 | 0,0271 | 1 : 1,48 |
| | 5,88 | | 0,0965 | | |
| 8. | 25,98 | 0,1650 | 0,0530 | 0,0149 | 1 : 0,09 |
| | 25,93 | | 0,0538 | | |
| 9. | 16,00 | 0,1016 | 0,0056 | 0,0061 | 1 : 0,03 |
| | 15,95 | | 0,0056 | | |
| 10. | 18,98 | 0,1207 | 0,1868 | 0,0530 | 1 : 0,90 |
| | 18,98 | | 0,1935 | | |
| 11. | 13,06 | 0,0830 | 0,1999 | 0,0555 | 1 : 1,37 |
| | 13,06 | | 0,1986 | | |
| 12. | 14,48 | 0,0920 | 0,2788 | 0,0776 | 1 : 1,73 |
| | 14,48 | | 0,2784 | | |
| 13. | — | — | — | — | Phosphid! |
| 14. | 6,42 | 0,0410 | 0,1158 | 0,0320 | 1 : 1,59 |
| | 6,47 | | 0,1136 | | |
| 15. | 9,12 | 0,0580 | 0,0633 | 0,0175 | 1 : 0,62 |
| | 9,12 | | 0,0620 | | |
| 16. | 15,74 | 0,0999 | 0,1468 | 0,0410 | 1 : 0,84 |
| | 15,69 | | 0,1447 | | |
| 17. | 9,71 | 0,0617 | 0,1835 | 0,0510 | 1 : 1,70 |
| | 9,71 | | 0,1826 | | |
| 18. | 10,59 | 0,0673 | 0,2225 | 0,0625 | 1 : 1,91 |
| | 10,59 | | 0,2260 | | |

Präparat Nr. 12 nach 4-tägigem Stehen im leeren Exsikkator S. 9.

Cu-Best. 0,5424 g gelöst zu 150 ccm; abpipettiert 50 ccm. Verbr. ccm 0,1 n $Na_2S_2O_3$: 1. 8,46, 2. 8,46 = 29,76 % Cu. $PH_3$-Best.: 1,2886 g gelöst zu 200 ccm; abpipettiert 50 ccm. Auswage an $Mg_2P_2O_7$: 1. 0,1194 g, 2. 0,1201 g = 10,36 % P.

$$Cu : PH_3 = 1 : 0{,}714.$$

Präparat $CuJ.2PH_3$ aus $CuCl.2PH_3$ u. KJ S. 9 feucht gelöst! Cu-Best.: verbr.: ccm 0,1 n $Na_2S_2O_3$: 1. u. 2. 7,38 = 0,0469 g Cu. $PH_3$-Best.: Auswage an $Mg_2P_2O_7$: 1. 0,1681 g, 2. 0,1690 g = 0,0470 g P.

$$Cu : PH_3 = 1 : 2{,}05.$$

## Die Addition von Phosphorwasserstoff an Silberhalogenid.

Bekanntlich addieren die Silberhalogenide ähnlich leicht $NH_3$ wie die Halogenide des einwertigen Kupfers.

Wie W. Blitz u. W. Stollenberk zeigen konnten, bekommt man unter Ausschluß von Wasser auch Ammoniakate von AgJ. Es lag daher nahe, auf Grund der bei den Cu(I)-Halogeniden gewonnenen Erfahrungen zu untersuchen, ob auch die Silberhalogenide $PH_3$ addieren. Die mit AgCl, AgBr und AgJ durchgeführten Versuche ergaben jedoch nur beim AgJ einen präparativen Erfolg. Schon die ersten Versuche zeigten, daß die Additionsverbindung von AgJ mit $PH_3$ sehr zersetzlich ist. Leitet man in eine alkoholische Lösung von Jodsilber, hergestellt aus 6 g AgJ, 50 ccm Alkohol und 8 ccm 70%iger Jodwasserstoffsäure, bei $-18^0$ $PH_3$ ein, so entsteht im Verlauf von 2 Stunden ein rein weißer, körniger Niederschlag. Dieser wurde bei gewöhnlicher Temperatur abgesaugt und mit Alkohol von gewöhnlicher Temperatur gewaschen. Dabei trat jedoch Gelbfärbung auf. Das Präparat gab zwar noch die qualitativen Reaktionen auf $PH_3$: starke Verpuffung beim Erhitzen, Schwarzfärbung und gleichzeitiges Aufschäumen beim Uebergießen mit Ammoniak. Jedoch ergab die Analyse einen Phosphorgehalt von nur noch 0,98%. Um die nachträgliche Zersetzung der $PH_3$-Jodsilber-Additionsverbindung zu verhindern, wurde in einem neuen Versuch die weiße Fällung auf einer mit Kältemischung gekühlten Nutsche abgesaugt und 4mal mit tief gekühltem Alkohol gewaschen, dem einige Tropfen wässriger 70%iger Jodwasserstoffsäure und etwas $PH_3$ zugesetzt waren. Der noch feuchte, schneeweiße Niederschlag wurde sofort zur Analyse gebracht. Er ergab ein Verhältnis:

$$AgJ : PH_3 = 1 : 0{,}49.$$

Ein weiterer Versuch mit 8 g AgJ in 42 ccm Alkohol und 8 ccm HJ (70%ig) gelöst (Temp. der Lösung während des Einleitens von $PH_3$ $-14$ bis $-18^0$ C) lieferte ebenfalls feucht analysiert:

$$AgJ : PH_3 \quad 1 : 0{,}51.$$

Bei einem 3. Versuch wurde das Präparat nach dem Waschen mit tief gekühltem Alkohol noch mit tief gekühltem Aether gewaschen, dann blieb es kurze Zeit an der Luft, bis die Hauptmenge des Aethers verdampft war. Eine sofort abgewogene Probe lieferte: 92,33% AgJ, während sich für 2 AgJ . $PH_3$ 93,25% errechnen. In Uebereinstimmung mit den Versuchen, bei denen die Verhältniszahl festgestellt wurde, ergibt sich also, daß die dargestellte weiße Verbindung die Zusammensetzung 2 AgJ . $PH_3$ hat. Ein entsprechendes Ammoniakat des Jodsilbers wurde von W. Biltz u. W. Stollenberk (l. c.) aufgefunden.

Zahlreiche Versuche zur Darstellung einer $PH_3$-Additionsverbindung von AgCl oder AgBr schlugen fehl. Leitet man in eine tief gekühlte Lösung von AgBr in konz.

alkoholischer oder auch wässriger Bromwasserstoffsäure $PH_3$ ein, so erhält man bei $-17$ bis $-18^0$ nach längerem Einleiten zwar eine weiße kristalline Fällung, die jedoch nur Spuren von AgBr enthält und nichts anderes als Phosphoniumbromid ist. Ebensowenig reagierte frisch gefälltes, in Alkohol und Bromwasserstoffsäure aufgeschlämmtes und geschütteltes AgBr mit dem lange Zeit bei $-15$ bis $-18^0$ durchgeleiteten $PH_3$.

Weiterhin wurden Versuche mit AgCl durchgeführt, bei denen dieses entweder in alkoholischer Salzsäure aufgeschlämmt oder in einer konzentrierten Lösung von KCl oder in einer gesättigten alkoholischen Lösung von LiCl bzw. $CaCl_2$ gelöst wurde. Bei keinem dieser Versuche ergab sich eine Addition von $PH_3$.

## Analysenmethode und Analysenzahlen.

Das Präparat wurde in einen Erlenmeyer gebracht, der etwas $H_2O$ enthielt und mit einigen Péligotrohren mit ammoniakalischer Silberlösung verbunden war. Der Kolben wurde schwach erwärmt, während gleichzeitig Stickstoff durchgeleitet wurde, der den entwickelten $PH_3$ in die Péligotvorlagen führte. Nach beendeter Absorption wurde der Kolbeninhalt noch mit einigen Tropfen $HNO_3$ gekocht, bis er rein gelb war, dann abfiltriert und bei $110^0$ getrocknet und nach dem Abkühlen ausgewogen. Der Inhalt der Péligotrohre wurde nach Vereinigung mit dem Filtrat vom AgJ bis zur völligen Zersetzung des Silberphosphids gekocht. Das ausgeschiedene Silber wurde mit $HNO_3$ gelöst und nach Einfüllen der Lösung in einen Meßkolben wieder mit Salzsäure ausgefällt. Aus der über dem Niederschlag stehenden Lösung wurde zur Bestimmung der Phosphorsäure abpipettiert. Die Phosphorsäure wurde mit Magnesiamixtur gefällt und als $Mg_2P_2O_7$ ausgewogen.

Präparat 2 AgJ . $PH_3$ S. 14 feucht gelöst.
Ag-Best.: Auswage an AgJ: 2,4912 g.
$PH_3$-Best.: Auswage an $Mg_2P_2O_7$: 0,5726 g = 0,1595 g P.
AgJ : $PH_3$ = 1 : 0,49.

Präparat 2 AgJ . $PH_3$ S. 14 feucht gelöst.
Ag-Best.: Auswage an AgJ: 0,9490 g.
$PH_3$-Best.: Auswage an $Mg_2P_2O_7$: 0,2308 g = 0,0643 g P.
AgJ : $PH_3$ = 1 : 0,51.

Präparat 2 AgJ . $PH_3$ S. 14.
Einwage: 0,7551 g Substanz.
Auswage an AgJ: 0,6972 g = 92,33 % AgJ.

## Erörterung der Versuchsergebnisse.

Auf Grund der vorliegenden Versuche ist die Existenz folgender $PH_3$-Additionsverbindungen sichergestellt:

$$CuCl \cdot PH_3,$$
$$CuBr \cdot PH_3,$$
$$CuJ \cdot 2PH_3,$$
$$AgJ \cdot 0{,}5PH_3.$$

Ob beim CuCl und CuBr noch ein höheres Phosphoniakat existiert, ist fraglich. Ebenso ergaben sich keine Anhaltspunkte für eine Additionsverbindung von CuJ, die weniger als $2PH_3$ enthalten würde. Die zahlreichen negativ verlaufenden Versuche zur Darstellung von $PH_3$-Additionsverbindungen von AgCl und AgBr lassen es als sehr wahrscheinlich erscheinen, daß tatsächlich von den drei Silberhalogeniden nur Silberjodid $PH_3$ zu addieren vermag. Diese Sonderstellung von AgJ gegenüber AgCl und AgBr einerseits und die Analogie seines Verhaltens mit den drei Kupfer(I)-Halogeniden andererseits hängt zweifellos mit der Verschiedenheit der Kristallgitter zusammen. Jodsilber, das frisch gefällt regulär kristallisiert, besitzt ebenso Zinkblendegitter wie die drei regulär kristallisierenden Kupfer(I)-Halogenide, während die regulär kristallisierenden Halogenide AgCl und AgBr Steinsalzgitter aufweisen. Nach W. Biltz u. W. Stollenberk (l. c.) und W. Biltz (l. c.) ergeben sich für die Dissoziationswärmen in Kalorien und die absoluten Zersetzungstemperaturen für den Druck von 100 mm für die Monammine der Silberhalogenide und das Halbammin des Jodsilbers sowie für die Ammoniakate der Kupfer(I)-Halogenide folgende Werte:

| | Dissoziationswärmen | Temperatur |
|---|---|---|
| $AgCl \cdot 1NH_3$ | 11,11 | 304° |
| $AgBr \cdot 1NH_3$ | 10,65 | 288° |
| $AgJ \cdot 1NH_3$ | 8,56 | 246° |
| $AgJ \cdot 0{,}5NH_3$ | 11,59 | 308° |
| $CuCl \cdot 1NH_3$ | 16,73 | 417,5° |
| $CuBr \cdot 1NH_3$ | 14,64 | 369° |
| $CuJ \cdot 1NH_3$ | 14,70 | 371° |
| $CuJ \cdot 2NH_3$ | 11,30 | 298° |

Danach nimmt bei den Monamminen die Stabilität vom Chlorid zum Jodid ab. Daß wiederum die Diammine weniger stabil sind als die Monammine, ist selbstverständlich. Die qualitativen Beobachtungen über die Stabilität der von mir dargestellten Phosphoniakate stimmen mit dem Befund bei den Ammoniakaten völlig überein. Die Verbindung $CuBr \cdot PH_3$ verliert bei gewöhnlicher Temperatur sehr viel leichter und schneller Phosphorwasserstoff als das entsprechende Chlorid. Noch unbeständiger ist

selbstverständlich das Diphosphin von CuJ. Aber offenbar ist auch das hypothetische Monophosphin zumindesten bei Zimmertemperatur nicht mehr beständig. Der Nachweis seiner Existenz könnte also nur dadurch geführt werden, daß man die Verbindung $CuJ.2PH_3$ bei tiefer Temperatur tensimetrisch abbaut. Von den Ammoniakaten der Silberhalogenide ist das Halbammin des Silberjodids am beständigsten, während in der Gruppe der Monammine das des Silberchlorids am stabilsten ist. Der Unterschied in der Stabilität von $AgCl.NH_3$ und $AgJ.0{,}5NH_3$ ist jedoch so gering, daß unter der Voraussetzung analoger Verhältnisse bei der $PH_3$-Addition neben $AgJ.0{,}5PH_3$ auch noch $AgCl.PH_3$ darstellbar sein müßte. Daß dies nicht gelang, spricht sehr dafür, daß der Kristallgitterunterschied hierbei maßgeblichen Einfluß hat. Die Theorie von R. Höltje (l. c.), daß nur Halogenide mit Molekülgitter $PH_3$ addieren, muß nach meinen Versuchsergebnissen dahin erweitert werden, daß auch Jonengitter und zwar speziell solche mit Zinkblendetypus Phosphorwasserstoff addierend aufnehmen können. Es sei hier noch einmal kurz darauf verwiesen, daß Grimm u. Sommerfeld bei diesen Verbindungen kein Jonen- sondern ein Atomgitter für wahrscheinlich halten. Unter dieser Voraussetzung könnte man sagen, daß die Addition von $PH_3$ bei Halogeniden auf Molekül- und Atomgitter beschränkt ist, dagegen bei Jonengittern nicht möglich ist.

Die gegenüber $NH_3$ verringerte Additionsfähigkeit von $PH_3$ wird in Analogie zu verschieden starken Additionen von $H_2O$ bezw. $H_2S$ (vergl. W. Biltz u. E. Keunecke l. c.) von R. Höltje dadurch erklärt, daß das Dipolmoment von $PH_3$ wesentlich kleiner ist als das Moment von $NH_3$.

## II. Ueber die Reaktion von Phosphorwasserstoff mit Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Salzlösungen.

Die im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Additionsverbindungen von $PH_3$ an Kupfer(I)-Halogenide bekommt man nur unter ganz besonderen Versuchsbedingungen, von denen die Einhaltung einer tiefen Temperatur wohl am wichtigsten ist. Ohne besondere Vorsichtsmaßregeln dagegen bekommt man beim Einleiten von Phosphorwasserstoff in Kupfer(I)- oder Kupfer(II)-salzlösungen dunkel gefärbte Niederschläge von Kupferphosphid. Nach P. Kulisch (Lieb. Ann. 231 [1885] 335) entsteht bei der Einwirkung von $PH_3$ auf Kupfersulfatlösung eine Gemenge von Cu und $Cu_3P$ und gleichzeitig $H_3PO_4$. Eine Lösung von

$CuCl_2$ wird durch $PH_3$ zunächst reduziert zu CuCl, das sich dann als Niederschlag ausscheidet. Aus Lösungen von $CuCl_2$ mit viel HCl oder NaCl bekommt man ziemlich rein die Verbindung $Cu_3P$. W. Straub (Z. f. anorg. u. allgem. Chem. 35 [1903] 460) untersuchte die Reaktion zwischen gelbem Phosphor und Kupfersulfatlösung. Das verwendete Phosphorstück zeigte außen eine Schicht reinen Kupfers, innen war noch reiner Phosphor vorhanden und als Zwischenschicht fand sich schwarzes Phosphorkupfer von wechselnder Zusammensetzung. Die Lösung enthielt Schwefelsäure und Phosphorsäure. Schüttelt man nach A. C. Christomanos (Z. f. anorg. Chem. 41 [1904] 305) ölige Phosphorlösungen mit Kupfernitratlösung, so zeigt das entstehende Phosphid meist die Zusammensetzung $Cu_5P_2$, enthält aber außerdem noch reichlich Sauerstoff und Wasser. Gelegentlich soll auch $Cu_3P_2$ oder auch $Cu_3P$ entstehen. Aus diesen älteren Untersuchungen kann mit Sicherheit nur das eine entnommen werden, daß gelöstes CuCl mit $PH_3$ reines $Cu_3P$ gibt. Die Angaben über die Reaktion von Kupfer(II)-salzlösungen mit Phosphorwasserstoff erscheinen sehr widersprechend.

Die in neuester Zeit von R. Scholder u. J. Krebs (J. Krebs, Diss. Halle 1933) durchgeführte Untersuchung über die Einwirkung von $PH_3$ auf Kupfer(I)-salzlösung führte zu der Auffassung, daß das entstehende Reaktionsprodukt $Cu_3P$ als intermetallische Verbindung aufzufassen ist und wahrscheinlich auf dem Wege über eine Oxydations-Reduktionsreaktion entsteht nach den Gleichungen:

$$\text{I. } 3CuCl + PH_3 = 3Cu + P + 3HCl,$$
$$\text{II. } 3Cu + P = Cu_3P.$$

Für diese Auffassung sprach besonders auch die überraschende Beobachtung, daß bei der Einwirkung von Salzsäure auf $Cu_3P$, sofern man die eintretende Auflösung rechtzeitig unterbricht, ein Kupferphosphidrückstand bleibt, dessen Phosphorverhältniszahl größer ist als 0,33 von $Cu_3P$. Die Untersuchungen von J. Krebs ließen noch eine Reihe von Fragen über die Reaktion von $PH_3$ mit Kupfersalzlösungen offen. Diese sollten durch meine Untersuchungen geklärt werden.

## Versuchsanordnung.

Die Versuche wurden so durchgeführt, daß in der Apparatur aufeinander folgten:

Stickstoffbombe, eine Waschflasche mit alkalischer $Na_2S_2O_4$-Lösung zur Befreiung des $N_2$ von Spuren $O_2$, $PH_3$-Entwicklungskolben enthaltend AlP, das durch Zutropfen von 2n-Schwefelsäure unter Kühlung zersetzt wurde, ein

Zehnkugelrohr mit Natronlauge zur Entfernung von flüssigem $P_2H_4$, zwei Waschflaschen mit Wasser oder Alkohol und endlich die Kupfersalzlösungen, deren Reaktion mit $PH_3$ untersucht werden sollte. Aus den Reaktionsgefäßen wurde der überschüssige Phosphorwasserstoff durch eine Sicherheitswaschflasche ins Freie geleitet. Nach Beschikkung des $PH_3$-Entwicklungskolbens mit Al P und der Reaktionsgefäße mit Kupferlösung wurde zunächst die ganze geschlossene Apparatur durch mehrstündiges Durchleiten von $N_2$ entlüftet. Erst dann wurde die verdünnte Schwefelsäure zu dem Al P zugetropft. Meist wurde solange $PH_3$ entwickelt, bis die Fällungen quantitativ waren. Dabei wurde stets ein schwacher Stickstoffstrom aufrecht erhalten, um bei starker $PH_3$-Absorption ein Zurücksteigen der Flüssigkeiten zu verhindern. Bei einem Versuch wurden stets verschiedene Kupfersalzlösungen hintereinander geschaltet und so gleichzeitig mit Phosphorwasserstoff behandelt.

Die schwarzen Niederschläge von Kupferphosphid wurden erst mit Wasser dann mit Alkohol gewaschen und teilweise noch feucht zur Analyse gebracht zur Feststellung des Verhältnisses Cu : P. Die im Vakuumexsikkator getrockneten Phosphidniederschläge sind nämlich sehr häufig pyrophor, und es besteht daher beim Oeffnen des Exsikkators stets die Gefahr, daß die schwarzen Niederschläge unter Aufglühen sich oxydieren.

### Analysenmethode.

Die abgewogene oder auch feuchte Substanz wurde in einem Becherglas mit Wasser übergossen und dann mit konz. Salpetersäure gelöst. Die Lösung wurde im Wasserbade zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit etwas rauchender Salpetersäure oder ein paar Tropfen Brom abermals eingedampft. Dann wurde mit konz. Schwefelsäure im Sandbade abgeraucht, nach dem Erkalten in Wasser gelöst und in einem Meßkolben auf ein bestimmtes Volumen gebracht. Aus einem aliquoten Teil wurde das Kupfer entweder elektrolytisch oder maßanalytisch bestimmt. Die Bestimmung der Phosphorsäure erfolgte entweder aus der kupferfreien Elektrolytflüssigkeit oder aus einer besonders abpipettierten Menge, dessen Kupfer durch Schwefelwasserstoff vorher ausgefällt worden war. Wägeform war $Mg_2P_2O_7$.

## Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf wässrige neutrale und ammoniakalische Kupfer(II)-salzlösungen.

| Nr. | Ansatz | Cu : P Niederschlag | Bemerkungen |
|---|---|---|---|
| 1. | 25 g $CuSO_4 . 5H_2O$ (0,1 Mol) in 1000 ccm $H_2O$ | 1 : 0,274 | fällt früher als die $CuCl_2$-Lösg. Fällung quantitativ. |
| 2. | 20 g Cu-azetat (0,1 Mol) in 1000 ccm $H_2O$ | 1 : 0,208 | Lösg. grün, dann d.-braun, rasch gefällt. Grobkrist. Fällung quantitativ. |
| 3. | 17,1 g $CuCl_2 . 2H_2O$ (0,1 Mol) in 1000 ccm $H_2O$ | 1 : 0,192 | Cu(II)-Lösg. nacheinander hellgrün, olivfarben, braungrün, hellbraun. Niederschlag: 74,27 % Cu, 8,91 % P. |
| 4. | 17,1 g $CuCl_2 . 2H_2O$ u. 14,9 g KCl in 1000 ccm $H_2O$ | 1 : 0,255 | |
| 5. | 135 g $CuCl_2 . 2H_2O$, 570 ccm $H_2O$, 2200 ccm $NH_3$ (konz.) | 1 : 0,251 | teilweise pyrophor. Niederschlag: 79,71 % Cu; 9,75 % P; 4,33 % $H_2O$. |
| 6. | Wie 5. | 1 : 0,234 | |
| 7. | 13,5 g $CuCl_2 . 2H_2O$, 57 ccm $H_2O$ u. 25 ccm $NH_3$ (konz.) | 1 : 0,226 | Fällung quantitativ. Verglimmt trocken. |
| 8. | 13,5 g $CuCl_2 . 2H_2O$, 57 ccm $H_2O$ u. 75 ccm $NH_3$ (konz.) | 1 : 0,253 | Nicht pyrophor. |
| 9. | 14,0 g Cu-azetat, 57 ccm $H_2O$ u. 75 ccm $NH_3$ (konz.) | 1 : 0,247 | $H_2O$, Alkohol, Aether gewaschen, anschließend tritt Erwärmung auf (Luftoxydat.). |
| 10. | 400 g $CuCl_2 . 2H_2O$, 800 ccm $H_2O$ u. 2000 ccm $NH_3$ (konz.) | 1 : 0,238 | Fällung quantitativ. Niederschlag: 76,84 % Cu; 8,91 % P. |
| 11. | 400 g $CuCl_2 . 2H_2O$, 500 ccm $H_2O$ u. 1500 ccm $NH_3$ (konz.) | 1 : 0,126 | |

Die zahlreichen aus Cu(II)-salzlösung unter recht verschiedenen Bedingungen dargestellten Phosphidniederschläge haben das eine gemeinsam, daß ihre Verhältniszahl für Phosphor sehr niedrig ist. Es fällt nicht etwa $Cu_3P_2$ aus, nicht einmal $Cu_3P$, wie man es definiert aus reinen Cu(I)-salzlösungen mit $PH_3$ erhält. Die gefundenen Verhältniszahlen liegen abgesehen von Versuch 11 innerhalb ziemlich enger Grenzen, nämlich zwischen 0,20 u. 0,27. Mehrfach wurde 0,25 gefunden entsprechend $Cu_4P$. Es ist aber kaum wahrscheinlich, daß hier tatsächlich ein definiertes Phosphid vorliegt, zumal da im Schmelzdiagramm des Systems Kupfer - Phosphor nach Heyn u. Bauer (Z. f. anorg. Chem. 52 [1906] 129) zwischen $Cu_3P$ und Cu kein ausgezeichneter Punkt liegt. Man kann freilich die hier dargestellten Phosphide nicht ohne weiteres mit den auf thermischem Wege hergestellten Kupfer-Phosphorle-

gierungen einschließlich der auch thermisch definierten Verbindung $Cu_3P$ vergleichen. Denn die Eigenschaften dieser Phosphidniederschläge sind völlig verschieden. Soweit Gesamtanalysen durchgeführt wurden, ergibt sich auch hier wie bei den von J. Krebs (l. c.) dargestellten $Cu_3P$-Niederschlägen, daß die Summe der Prozente von Cu und P niemals 100 ist. Die Präparate enthalten stets nicht nur Wasser sondern auch Sauerstoff, teilweise auch noch Chlor. Dabei konstatiert man diesen Sauerstoffgehalt auch dann, wenn mit allen Vorsichtsmaßregeln die Luft ausgeschlossen wurde. Dieser Sauerstoffgehalt scheint daher zum mindesten teilweise durch eine sekundäre Zersetzung des Wassers bedingt zu sein. Die außerordentliche Empfindlichkeit der Fällungen gegen Oxydation wird auch dadurch besonders augenscheinlich, daß die mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschenen Niederschläge nach dem Absaugen des Aethers bei Luftzutritt wenigstens teilweise sich sogleich erwärmen, zweifellos infolge Luftoxydation. Ebenso besteht bei den im Vakuum getrockneten Niederschlägen stets die Gefahr, daß sie bei Luftzutritt unter Verglimmen und unter Ausstoßen eines weißen Rauches verbrennen. Es scheint zunächst merkwürdig, daß Cu(II)-salzlösungen mit $PH_3$ eine niedrigere P-Verhältniszahl liefern als Cu(I)-salz, bei dem $Cu_3P$ ausfällt. Die bei der Einwirkung von $PH_3$ auf Cu(II)-salz verlaufenden Reaktionen werden später im Zusammenhang mit anderen Versuchen erörtert. Hier sei nur noch einmal betont, daß jeder der Versuche ob neutral oder ammoniakalisch eine P-Zahl wesentlich unter 0,33 lieferte.

## Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf alkoholische Kupfer(II)-salzlösungen.

| Nr. | Ansatz | Niederschlag % Cu | % P | Cu : P | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|---|
| 12. | Cu-azetat gesättigt 1000 ccm | — | — | 1 : 0,459 | |
| 13. | 34 g $CuCl_2 . 2H_2O$ 700 ccm Alkohol | 77,64 | 11,20 | 1 : 0,338 | Durch $PH_3$ entfärbt, Aussch. von CuCl, Umsetz. zu $Cu_3P$. |
| 14. | 400 g $CuCl_2 . 2H_2O$ 3000 ccm Alkohol | 74,74 | 13,95 | 1 : 0,436 | fast farbl. heller Ndschlg., braunschw. Fällung, 5,12 % Cl, nicht quantitativ. |
| 15. | 4 g $CuCl_2 . 2H_2O$ 250 ccm Alkohol | 79,01 | 15,33 | 1 : 0,398 | farbl. klare Lösg., schlagartig schwarz gefällt. |
| 16. | 30 g $CuCl_2 . 2H_2O$ 250 ccm Alkohol | 77,04 | 14,32 | 1 : 0,381 | Entfärbung, weißer Ndschlg., schwarze Fällung. |

17. In bei 0° mit $PH_3$ gesättigten Alkohol (1500 ccm) wurde tropfenweise eine Lösung von 170,5 g $CuCl_2 . 2H_2O$ in 500 ccm Alkohol zugegeben. Die Lösung wird entfärbt, es scheidet sich $CuCl . PH_3$ in weißen Kristallen ab. Beim rascheren Eintropfen wurde die Lösung hellbraunstichig unter gleichzeitiger Trübung. Nach kurzer Zeit erfolgte Abscheidung eines feinpulvrigen, braunen Niederschlags, der allmählich eine schwarze Farbe annahm. Ueber Nacht war völlige Schwärzung eingetreten unter gleichzeitiger Spiegelbildung an der Wand des Gefäßes. Die Fällung war nicht quantitativ, obwohl $PH_3$ ständig im Ueberschuß vorhanden war.

Gefunden: 74,69 % Cu, 15,58 % P,
Cu : P = 1 : 0,428.

18. Dieser Versuch wurde wie Versuch 17 durchgeführt, jedoch nicht bei 0°, sondern bei Zimmertemperatur. Die Abscheidung des Phosphids trat hier sehr viel schneller ein, ohne daß zwischendurch $CuCl . PH_3$ als Bodenkörper auftrat. Die einfallenden Tropfen wurden entfärbt, dann fiel schwarzes Phosphid aus.

Gefunden: 76,69 % Cu, 14,90 % P,
Cu : P = 1 : 0,398.

19. Bei diesem Versuch blieb bei —17° C gefälltes $CuCl . PH_3$ unter der Lösung über Nacht bei Zimmertemperatur stehen. Dabei trat Umwandlung in schwarzes Phosphid ein. Zur Vertreibung des überschüssigen Phosphorwasserstoffs wurde noch einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Das Phosphid zeigt kleine schwarze Nädelchen, offenbar Pseudomorphose nach $CuCl . PH_3$.

Gefunden: 81,41 % Cu, 13,80 % P, 3,37 % Cl,
Cu : P = 1 : 0,347.

Rechnet man das vorhandene Chlor als eingeschlossenes CuCl, so ergibt sich Cu : P = 1 : 0,375.

Die Versuche mit alkoholischer Cu(II)-chloridlösung müßten ihrem Verlauf nach $Cu_3P$ geben. Denn bei allen Versuchen wurde übereinstimmend beobachtet, daß die alkoholische $CuCl_2$-Lösung zuerst entfärbt, d. h. reduziert wurde. Erst dann trat die Umsetzung zu Phosphid ein, die $Cu_3P$ liefern müßte. Tatsächlich wurde nur bei einem Versuch (13) Cu : P = 1 : 0,339 gefunden. Sonst sind die Phosphorverhältniszahlen erheblich größer als 0,33 und bewegen sich um 0,40. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die so errechneten Phosphorverhältniszahlen wohl alle etwas zu niedrig sind, denn sämtliche Präparate enthalten Chlor, meist sogar mehrere Prozente, das nur an Cu vermutlich als eingeschlossenes CuCl gebunden sein

kann. Dieser Chlorgehalt kann auch nicht durch Auswaschen entfernt werden. Somit muß die Phosphorverhältniszahl als allgemein zwischen 0,4 und 0,5 liegend betrachtet werden. Das besagt, daß offenbar ein Gemisch von $Cu_5P_2$ und $Cu_2P$ erhalten wird. Der Reaktionsverlauf in alkoholischer Lösung ist also wesentlich verschieden von dem in wässriger Lösung. In Analogie zu der Bildung des Nickelarsenids $Ni_5As_1$ (vergl. Diss. J. Krebs, Halle 1933) kann die Bildung von $Cu_5P_2$ oder von $Cu_2P$ aus Kupfer(I)-salz und $PH_3$ nur so erklärt werden, daß Phosphorwasserstoff an Kupferphosphid katalytisch zerfällt in Phosphor und Wasserstoff. Der entstehende Phosphor reagiert mit primär entstehendem $Cu_3P$ zu einem höheren Phosphid. Daß dabei $Cu_5P_2$ bezw. $Cu_2P$ entstehen, ist nicht erwiesen, aber sehr wahrscheinlich, da intermetallische Verbindungen dieser beiden Typen sehr häufig vorkommen.

### Umsetzung von Kupferphosphid mit Kupfersalzlösungen.

Es wurde zunächst untersucht, ob eine Lösung von CuCl in KCl-Lösung mit $Cu_3P$ reagiert. Zu diesem Zweck wurde $Cu_3P$ dargestellt.

20. 96 g CuCl wurden in 4 Litern 2,5-molarer KCl-Lösung auf dem Wasserbad mit wenig Hydraziniumsulfat bis zur völligen Entfärbung der Lösung behandelt und dann bei gewöhnlicher Temperatur mit $PH_3$ gefällt. Die Fällung wurde mit KCl-Lösung, Wasser und Alkohol gewaschen und auf Ton im Vakuum getrocknet. Sie ergab:

$$80{,}83\,\%\ \text{Cu},\ 13{,}38\,\%\ \text{P},$$
$$\text{Cu} : \text{P} = 1 : 0{,}339.$$

7 g dieses Phosphids wurden nacheinander 6 Stunden (A), 6 Stunden (B) und 15 Stunden (C) mit einer dreimal frisch bereiteten Lösung von 12 g CuCl in 500 ccm 2-molarer KCl-Lösung geschüttelt. Jedesmal wurde ein kleiner Teil zur Analyse abfiltriert. Es wurde gefunden:

| | |
|---|---|
| 20. | Cu : P = 1 : 0,339, |
| 20 A. | 1 : 0,345, |
| 20 B. | 1 : 0,344, |
| 20 C. | 1 : 0,349. |

Die Aenderung der Verhältniszahl liegt so nahe bei der analytischen Fehlergrenze, daß man aus den Versuchen schließen kann, daß Kupfer(I)-kaliumchloridlösung selbst bei vielstündiger Einwirkung mit $Cu_3P$ nicht reagiert.

21. Weiterhin wurden 3,7 g $Cu_3P$ mit einer Lösung von 20 g Kupfersulfat in 300 ccm Wasser 30 Stunden geschüttelt.

Die ursprünglich schwarze Substanz mit dem Verhältnis Cu : P = 1 : 0,339 enthielt am Schluß des Versuchs rotglänzende Flitterchen und ergab:

Cu : P = 1 : 0,242.

Im Filtrat war keine phosphorige, dagegen reichlich Phosphorsäure nachweisbar. Der Versuch zeigt, daß offenbar der Phosphor des Phosphids ähnlich dem reinen farblosen Phosphor mit $CuSO_4$-Lösung unter Abscheidung von Cu reagiert. Cu(II) oxydiert dabei den Phosphor zu $H_3PO_4$.

Ammoniakalische Kupfer(I)-salzlösung reagiert im Gegensatz zur Kupfer(I)chlorid-Kaliumchloridlösung mit $Cu_3P$ so, daß die Phosphorverhältniszahl des Rückstandes sinkt. 7 g $Cu_3P$ wurden mit einer Lösung von 16 g CuCl in 100 ccm Wasser und 400 ccm konz. Ammoniak 4 Stunden geschüttelt. Dann wurde abfiltriert, ein kleiner Teil feucht zur Analyse gebracht und die Hauptmenge mit frischer ammoniakalischer Kupfer(I)-Lösung erneut 12 Stunden geschüttelt. Das Schütteln und Filtrieren wurde in Wasserstoffatmosphäre durchgeführt. Die Analyse ergab folgende Verhältniszahlen:

Ausgangsprodukt 1 : 0,339,
22. Nach dem ersten Schütteln 1 : 0,296,
23. Nach dem zweiten Schütteln 1 : 0,209.

Im Filtrat wurde Phosphorsäure, jedoch keine phosphorige Säure nachgewiesen.

In entsprechender Weise wurde ein zweiter Versuch mit 4,4 g $Cu_3P$ durchgeführt. Zuerst wurde 32 Stunden mit einer Lösung von 20 g CuCl in 200 ccm Wasser und 200 ccm konz. Ammoniak geschüttelt, dann eine Probe zur Analyse entnommen, und der Rest mit einer frischen Lösung wie zuvor 36 Stunden geschüttelt. Die bei diesem Versuch ermittelten Verhältniszahlen sind:

Ausgangsprodukt 1 : 0,339,
24. Nach dem ersten Schütteln 1 : 0,283,
25. Nach dem zweiten Schütteln 1 : 0,113.

Dieser Versuch blieb monatelang stehen. Dabei wandelte sich der ursprünglich schwarze Bodenkörper nahezu völlig in ein rotglänzendes Pulver, also in metallisches Kupfer um. Die Umsetzung von $Cu_3P$ mit ammoniakalischer Kupfer(I)-salzlösung kann daher wohl nur so gedeutet werden, daß der Phosphor des Phosphids mit Cu(I) so reagiert, daß Kupfer elementar abgeschieden wird, während gleichzeitig der Phosphor als $H_3PO_4$ in Lösung geht.

## Reaktionsverlauf bei der Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Kupfersalzlösungen.

Leitet man in eine Kupfer(II)-salzlösung $PH_3$ ein, so tritt zunächst Reduktion von Cu(II) zu Cu(I) ein. Lange bevor diese beendigt ist, beobachtet man schon die Abscheidung von Phosphid. Man kann annehmen, daß primär $Cu_3P$ ausfällt, dessen Phosphor jedoch mit dem noch vorhandenen Cu(II) wenigstens teilweise in Reaktion tritt. Man erhält also Phosphorkupfer mit einer Phosphorzahl, die zwischen 0,2 und 0,3 liegt und stets kleiner ist als 0,33. Das ausgeschiedene Phosphorkupfer kann entweder ein Gemenge verschiedener niederer Kupferphosphide sein, z. B. $Cu_4P$, $Cu_5P$, $Cu_6P$. Es ist auch möglich, daß man die Fällungen legierungsartig auffassen muß, homogen aber mit jedem möglichen Verhältnis von Cu : P.

Alkoholische Kupfer(II)-salzlösungen liefern Phosphidfällungen mit einer Phosphorverhältniszahl um 0,4. Die Erklärung hierfür wurde schon im vorhergehenden (vergl. S. 22) gegeben.

Die ammoniakalischen Kupfer(II)-salzlösungen lieferten Verhältniszahlen zwischen 0,20 bis 0,25 für Phosphor. Offenbar gilt für sie dasselbe wie für die neutralen Kupfer(II)-salzlösungen.

Kupfer(I)chlorid endlich, in KCl gelöst, gibt definiertes $Cu_3P$. Eine sekundäre Einwirkung der Kupfer(I)-Lösung findet hier nicht statt. Dagegen wurde festgestellt, daß ammoniakalische Kupfer(I)-salzlösung auf $Cu_3P$ so einwirkt, daß schließlich $Cu_3P$ in Cu übergeht. Damit erklärt sich der Befund von J. Krebs (l. c.), daß aus ammoniakalischer Kupfer(I)-salzlösung mit Phosphorwasserstoff Fällungen mit einer Phosphorverhältniszahl von 0,2 bis 0,28 erhalten wurden, also ebenfalls kleiner als 0,33.

Abschließend ergibt sich, daß man eine einheitliche definierte Fällung, nämlich $Cu_3P$, nur aus neutraler Kupfer(I)chloridlösung bekommt.

## Einwirkung von Salzsäure auf Kupferphosphid.

Versuche von J. Krebs (l. c.) über die Einwirkung von Salzsäure auf $Cu_3P$ hatten ergeben, daß diese Verbindung sich nicht homogen löst, sondern daß bei vorzeitiger Unterbrechung der Auflösung zu CuCl und $PH_3$ ein Rückstand mit einer Phosphorverhältniszahl bleibt, die größer ist als 0,33. Es wurden weitere Versuche dieser Art durchgeführt, einerseits um dieses merkwürdige Ergebnis erneut sicher zu stellen, andererseits bestand die Möglich-

keit, zu einer definierten neuen Verbindung zu kommen, die sich dann ihrerseits in Säure homogen löste und zwar liegt am nächsten als definierte Verbindung das Phosphid $Cu_5P_2$.

26. 1. Versuch: 96 g CuCl in 4000 ccm 2,5-molarer KCl-Lösung gelöst wurden nach Zugabe von etwas Hydraziniumsulfat zur völligen Entfärbung mit Phosphorwasserstoff gefällt. Die überstehende Lösung wurde abgegossen, der Niederschlag abgesaugt und mit KCl-Lösung, Wasser und Alkohol ausgewaschen. Ein Teil wurde zur Analyse getrocknet und ergab:

$$75{,}11\,\%\ \text{Cu},\ 11{,}78\,\%\ \text{P},$$
$$\text{Cu} : \text{P} = 1 : 0{,}322.$$

27. Etwa 100 g desselben Niederschlags wurden noch feucht mit 300 ccm bei 0° C mit HCl-Gas gesättigter konzentrierter Salzsäure übergossen und blieben bei 0° stehen. Ab und zu wurde umgeschüttelt. Am andern Tag wurde noch 4 Stunden auf dem siedenden Wasserbad erhitzt und weitere 9 Stunden noch gleichzeitig HCl eingeleitet. Der verbliebene Rückstand wurde abgesaugt, mit konz. Salzsäure und dann mit Wasser gewaschen. Ein Teil wurde feucht zur Analyse gelöst, der Rest wurde mit 100 ccm Salzsäure unter gleichzeitigem Einleiten von HCl und $CO_2$ weiter solange gekocht, bis nur noch wenige Gramm des Phosphids ungelöst übrig waren. Die Analyse des nach der ersten Auskochung isolierten Rückstandes ergab:

$$\text{Cu} : \text{P} = 1 : 0{,}347.$$

Die Analyse des letzten Restes gab:

28.
$$80{,}30\,\%\ \text{Cu},\ 15{,}87\,\%\ \text{P},$$
$$\text{Cu} : \text{P} = 1 : 0{,}405.$$

2. Versuch: Ein Kupferphosphid mit dem Verhältnis Cu : P = 1 : 0,375 wurde zweimal nacheinander fraktioniert mit mehrfach erneuerter konzentrierter Salzsäure gekocht. Die Ergebnisse der beiden Kochungen waren:

29. Ausgangsprodukt: $\text{Cu} : \text{P} = 1 : 0{,}375.$

30. Nach der ersten Kochung: $75{,}33\,\%\ \text{Cu},\ 14{,}35\,\%\ \text{P},$ $\text{Cu} : \text{P} = 1 : 0{,}396.$

31. Nach der zweiten Kochung: $75{,}30\,\%\ \text{Cu},\ 14{,}64\,\%\ \text{P},$ $\text{Cu} : \text{P} = 1 : 0{,}398.$

3. Versuch: Es wurde das Präparat Nr. 6 (aus ammoniakalischer Kupfer(II)-chloridlösung hergestellt) feucht nacheinander je 3 Stunden mit konzentrierter Salzsäure unter $CO_2$ ausgekocht, bis schließlich nur noch etwa 0,5 g übrig blieb (ursprünglich ungefähr 6 g).

Ergebnis:

Ausgangsprodukt: Cu : P = 1 : 0,234.
32. Nach der ersten Kochung: 1 : 0,344.
33. Nach der zweiten Kochung: 1 : 0,347.
34. Nach der dritten Kochung: 1 : 0,366.

4. Versuch: 190 g von Präparat Nr. 10 wurden mit viel konz. Salzsäure unter $CO_2$ bis auf wenige Gramm gelöst.

Ausgangsprodukt: 76,84 % Cu, 8,91 % P,
Cu : P = 1 : 0,238.
35. Rückstand: 77,43 % Cu, 13,47 % P,
Cu : P = 1 : 0,364.

5. Versuch: Präparat Nr. 11 ebenso behandelt wie Nr. 10 in Versuch 4, jedoch wurde gleichzeitig ständig HCl gasförmig eingeleitet. Ein anderer Teil desselben Präparats wurde zweimal nacheinander mit Salzsäure 1 : 1 gekocht.

| | % Cu | % P | Cu: P |
|---|---|---|---|
| Ausgangsprodukt: | — | — | 1 : 0,126. |
| 36. Nach dem Kochen mit HCl+HCl-Gas: | 70,12 | 14,20 | 1 : 0,415. |
| 37. 2. Teil n. d. 1. Kochung m. HCl 1 : 1: | 79,01 | 13,99 | 1 : 0,363. |
| 38. 2. Teil n. d. 2. Kochung m. HCl 1 : 1: | 79,63 | 14,02 | 1 : 0,371. |

Nr. 37 enthielt 1,17 % Cl, Nr. 38 1,25 % Cl.

Die Auskochversuche erweisen übereinstimmend, daß die Einwirkung von Salzsäure auf Phosphorkupfer mit einer Verhältniszahl von 0,33 und weniger für Phosphor tatsächlich so verläuft, daß während der Kochung die Phosphorverhältniszahl im Rückstand zwar mäßig aber eindeutig ansteigt. Nimmt man ein Phosphid mit einer P-Verhältniszahl von 0,13 oder 0,23, so steigt hier die Phosphorzahl zunächst sehr rasch an bis etwa 0,34, 0,35. Dagegen erfolgt das Ansteigen der P-Zahl bei den Phosphiden mit einer Phosphorzahl um 0,33 nur sehr allmählich. Die weitere Frage, ob dabei eine obere Grenzzahl erreicht wird, kann auf Grund der Versuche dahin beantwortet werden, daß im günstigsten Fall die P-Zahl 0,4 erreicht wird, die dann wie Versuch 2 zeigt, konstant bleibt. Abschließend ergibt sich also, daß $Cu_3P$ und ebenso Phosphide mit einer kleineren Phosphorzahl bei der Einwirkung starker Salzsäure restlos in Lösung gehen. Dabei entsteht CuCl und $PH_3$. Unterbricht man den Auflösungsvorgang vorzeitig, so zeigt der Rückstand eine P-Zahl zwischen 0,33 und 0,40, im günstigsten Fall erhält man als letzten Rückstand das definierte Phosphid $Cu_5P_2$.

## Analysenzahlen der Kupferphosphide.

(Die laufenden Nummern beziehen sich auf die gleichlautenden der im Text behandelten Versuche.)

| Nr. | Einwage | gelöst i. ccm | ccm f. Cu | Verbr. $Na_2S_2O_3$ | g Cu | ccm f. P | g $Mg_2P_2O_7$ | Mittel Cu : P |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | — | — | — | — | 0,1992 | — | 0,0955 | 1 : 0,274 |
| | | | | | 0,2014 | | 0,0965 | |
| 2. | — | — | — | — | 0,2410 | — | 0,0866 | 1 : 0,208 |
| | | | | | 0,2427 | | 0,0894 | |
| 3. | 1,4313 | 100 | 20 | — | 0,2103 | 20 | 0,0706 | 1 : 0,192 |
| | | | | | 0,2126 | | 0,0713 | |
| 4. | — | — | — | — | 0,2608 | — | 0,1169 | 1 : 0,255 |
| | | | | | 0,2631 | | 0,1181 | |
| 5. | 1,0789 | 100 | 20 | — | 0,1721 | 20 | 0,0757 | 1 : 0,251 |
| | | | | | 0,1718 | | 0,0752 | |
| 6. | — | — | — | — | 0,3616 | — | 0,1488 | 1 : 0,234 |
| | | | | | 0,3616 | | 0,1478 | |
| 7. | — | — | — | — | 0,2063 | — | 0,0793 | 1 : 0,226 |
| | | | | | 0,2064 | | 0,0838 | |
| 8. | — | — | — | — | 0,1770 | — | 0,0769 | 1 : 0,253 |
| | | | | | 0,1780 | | 0,0810 | |
| 9. | — | — | — | — | 0,3355 | — | 0,1467 | 1 : 0,247 |
| | | | | | 0,3361 | | 0,1436 | |
| 10. | 1,3184 | 100 | 20 | — | 0,2028 | 20 | 0,0843 | 1 : 0,238 |
| | | | | | 0,2024 | | 0,0843 | |
| 11. | — | — | — | — | 0,4925 | — | 0,1089 | 1 : 0,126 |
| 12. | — | — | — | — | 0,0963 | — | 0,0777 | 1 : 0,459 |
| | | | | | 0,0972 | | 0,0776 | |
| 13 a. | — | — | — | — | 0,1634 | — | 0,0969 | 1 : 0,338 |
| | | | | | 0,1621 | | 0,0959 | |
| 13 b. | 1,3617 | 100 | 25 | — | 0,2643 | — | — | — |
| 14. | 1,3011 | 100 | 25 | — | 0,2433 | 25 | 0,1637 | 1 : 0,436 |
| | | | | | 0,2431 | | 0,1620 | |
| 15. | 1,1668 | 150 | 25 | 24,19 | 0,1537 | 25 | 0,1056 | 1 : 0,398 |
| | | | | 24,15 | | | 0,1084 | |
| 16. | 1,1538 | 100 | 20 | 13,97 | 0,0889 | 20 | 0,1207 | 1 : 0,381 |
| | | | | 14,00 | | | 0,1165 | |
| 17. | 1,2331 | 100 | 25 | — | 0,2310 | 25 | 0,1729 | 1 : 0,428 |
| | | | | | 0,2295 | | 0,1717 | |
| 18. | 1,7059 | 100 | 20 | — | 0,2610 | 25 | 0,1819 | 1 : 0,398 |
| | | | | | 0,2623 | | 0,1830 | |
| 19. | 1,2932 | 100 | 20 | 33,21 | 0,2111 | 20 | 0,1278 | 1 : 0,347 |
| | | | | 33,03 | | | 0,1284 | |
| 20. | 1,3562 | 100 | 25 | — | 0,2747 | 25 | 0,1649 | 1 : 0,039 |
| | | | | | 0,2734 | | 0,1602 | |
| 20 A. | — | — | — | — | 0,1947 | — | 0,1172 | 1 : 0,345 |
| | | | | | 0,1936 | | 0,1172 | |
| 20 B. | — | — | — | — | 0,2836 | — | 0,1700 | 1 : 0,344 |
| | | | | | 0,2816 | | 0,1702 | |
| 20 C. | — | — | — | — | 0,2399 | — | 0,1468 | 1 : 0,349 |
| 21. | — | — | — | — | 0,5918 | — | 0,2478 | 1 : 0,242 |
| | | | | | 0,5900 | | 0,2526 | |
| 22. | — | — | — | — | 0,2105 | — | 0,1104 | 1 : 0,296 |
| | | | | | 0,2123 | | 0,1088 | |
| 23. | — | — | — | — | 0,3869 | — | 0,1431 | 1 : 0,209 |
| | | | | | 0,3866 | | 0,1405 | |
| 24. | — | — | — | — | 0,3054 | — | 0,1514 | 1 : 0,283 |
| | | | | | 0,3072 | | 0,1517 | |

| Nr. | Einwage | gelöst i. ccm | ccm f. Cu | Verbr. $Na_2S_2O_3$ | g Cu | ccm f. P | g $Mg_2P_2O_7$ | Mittel Cu : P |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 25. | — | — | — | — | 0,3524 | — | 0,0689 | 1 : 0,113 |
| | | | | | 0,3540 | | 0,0700 | |
| 26. | 1,2861 | 100 | 25 | — | 0,2410 | 25 | 0,1363 | 1 : 0,322 |
| | | | | | 0,2415 | | 0,1355 | |
| 27. | — | — | — | — | 0,2102 | — | 0,1282 | 1 : 0,347 |
| | | | | | 0,2102 | | 0,1271 | |
| 28. | 0,6204 | 150 | 50 | — | 0,1667 | 50 | 0,1186 | 1 : 0,405 |
| | | | | | 0,1654 | | 0,1169 | |
| 29. | — | — | — | — | 0,2304 | — | 0,1529 | 1 : 0,375 |
| | | | | | 0,2315 | | 0,1506 | |
| 30. | 1,9385 | 150 | 25 | — | 0,2447 | 25 | 0,1695 | 1 : 0,396 |
| 31. | 1,6112 | 150 | 25 | — | 0,2022 | 25 | 0,1403 | 1 : 0,398 |
| | | | | | 0,2022 | | 0,1418 | |
| 32. | — | — | — | — | 0,2636 | — | 0,1590 | 1 : 0,344 |
| | | | | | 0,2642 | | 0,1586 | |
| 33. | — | — | — | — | 0,3656 | — | 0,2221 | 1 : 0,347 |
| | | | | | 0,3658 | | | |
| 34. | — | — | — | — | 0,1037 | — | 0,0668 | 1 : 0,366 |
| | | | | | 0,1055 | | 0,0672 | |
| 35. | 1,5879 | 100 | 20 | — | 0,2453 | 20 | 0,1556 | 1 : 0,364 |
| | | | | | 0,2466 | | 0,1577 | |
| 36. | 0,7496 | 100 | 20 | 16,56 | 0,1052 | 20 | 0,0771 | 1 : 0,415 |
| | | | | 16,51 | | | 0,0757 | |
| 37. | 1,4223 | 150 | 20 | 23,57 | 0,1498 | 20 | 0,0952 | 1 : 0,363 |
| | | | | 23,57 | | | 0,0952 | |
| 38. | 1,4646 | 150 | 25 | 30,58 | 0,1944 | 25 | 0,1226 | 1 : 0,371 |
| | | | | 30,58 | | | 0,1230 | |

## III. Ueber Cadmiumarsenid.

Entgegen den Angaben von A. Brukl (Z. f. anorg. u. allgem. Chem. 131 [1924] 236) stellte J. Krebs (l. c.) fest, daß das bei der Einwirkung von $AsH_3$ auf Cadmiumsalzlösung ausfallende Cadmiumarsenid nur sehr näherungsweise das Verhältnis Cd : As = 1 : 0,667 liefert, während nach Brukl dabei definiertes $Cd_3As_2$ entstehen soll. Zur Klärung der Verhältnisse waren die Versuche von J. Krebs noch nicht ausreichend. Vor allem mußte die Säureeinwirkung auf das gefällte Arsenid eingehend untersucht werden. Es wurden daher zunächst eine große Zahl von Arsenwasserstoffällungen unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt. Die Versuche wurden in derselben Apparatur und in derselben Weise, wie im vorhergehenden Kapitel beschrieben (vergl. S. 18), durchgeführt. Der Arsenwasserstoff wurde aus Aluminiumarsenid mit verdünnter Schwefelsäure unter Kühlung entwickelt. Alle Versuche wurden in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Es sei hier kurz darauf verwiesen, daß der Arsenwasserstoff sehr viel giftiger ist als Phosphorwasserstoff. Besonders ungünstig ist, daß Arsenwasserstoffmengen, die schon erhebliche körperliche Schädigungen verursachen können, durch den Geruch kaum wahrnehmbar sind. Nach einer ersten, ziemlich

starken Arsenwasserstoffvergiftung wurde daher grundsätzlich nur mit Gasmaske gearbeitet, wenn die Möglichkeit bestand, daß $AsH_3$ in der Atemluft vorhanden war, auch wenn durch Geruch nichts festzustellen war.

### Darstellung und Zusammensetzung der Arsenwasserstoff-Fällungen.

Die Fällungen wurden in neutraler und ammoniakalischer wässriger sowie alkoholischer Lösung durchgeführt. Nach dem Filtrieren wurde erst mit Wasser, dann mit Alkohol und Aether gewaschen und im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet. Die so erhaltenen Präparate geben beim Erhitzen immer noch erhebliche Mengen Wasser ab, auch wenn sie völlig trocken sind. Es handelt sich hier offenbar um zäh festgehaltenes Absorptionswasser. So erklärt es sich auch, daß die Summe der Prozente von Cd und As nicht 100 ist, sondern häufig nur 92 bis 95 % beträgt. Für die Fällungsversuche wurde ausschließlich Cadmiumacetat verwandt. Die in der nachfolgenden Tabelle in Spalte 2 angegebenen g bedeuten daher stets g Cadmiumacetat. Die in Spalte 3 angegebene Temperatur ist die Fällungstemperatur. Es werden nacheinander die aus neutraler wässriger, ammoniakalisch wässriger und alkoholischer Lösung gewonnenen Präparate aufgezählt.

Tabelle IV.

| Nr. | | Ansatz | Temp. | % Cd | % As | % Cd+%As | Cd : As |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 10 g | 75 ccm $H_2O$ | 0° | 65,02 | 27,30 | 92,32 | 1 : 0,630 |
| 2. | 10 g | 150 ccm $H_2O$ | 0° | 65,53 | 26,45 | 91,98 | 1 : 0,605 |
| 3. | 10 g | 300 ccm $H_2O$ | 0° | 63,85 | 28,54 | 92,39 | 1 : 0,670 |
| 4. | 10 g | 600 ccm $H_2O$ | 0° | 66,41 | 28,39 | 94,80 | 1 : 0,640 |
| 5. | 10 g | 300 ccm $H_2O$ | 100° | 65,37 | 26,84 | 92,21 | 1 : 0,616 |
| 6. | 10 g | 300 ccm $H_2O$ | 100° | 66,79 | 31,16 | 97,95 | 1 : 0,700 |
| 7. | 10 g | 300 ccm $H_2O$ | 75° | 65,66 | 28,56 | 94,22 | 1 : 0,652 |
| 8. | 10 g | 300 ccm $H_2O$ | 50° | 65,90 | 26,63 | 92,53 | 1 : 0,606 |
| 9. | 10 g | 150 ccm $H_2O$ | 18—20° | 65,28 | 28,11 | 93,39 | 1 : 0,646 |
| 10. | 10 g | 150 ccm $H_2O$ | 18—20° | 65,88 | 27,88 | 93,76 | 1 : 0,635 |
| 11. | 10 g | 150 ccm $H_2O$ | 18—20° | 65,83 | 27,63 | 93,46 | 1 : 0,629 |
| 12. | 10 g | 150 ccm $H_2O$ | 18—20° | 65,05 | 27,87 | 92,92 | 1 : 0,642 |
| 13. | 10 g | 150 ccm $H_2O$ | 18 –20° | 66,66 | 27,99 | 94,65 | 1 : 0,630 |
| 14. | 100 g | 1500 ccm $H_2O$ | 18—20° | 62,98 | 25,32 | 88,30 | 1 : 0,603 |
| 15. | 1 g | 30 ccm $H_2O$ | 18—20° | 64,94 | 28,99 | 93,93 | 1 : 0,669 |
| 16. | 10 g | 300 ccm $H_2O$ | 100° | — | — | — | 1 : 0,645 |
| 17. | 10 g | 330 ccm $H_2O$ | 100° | 63,70 | 28,13 | 91,83 | 1 : 0,662 |
| 18. | 30 g | 900 ccm $H_2O$ | 100° | 66,49 | 27,72 | 94,21 | 1 : 0,625 |
| 19. | 100 g | 1000 ccm $H_2O$ | 100° | 63,96 | 27,42 | 91,38 | 1 : 0,643 |
| 20. | 10 g | 250 ccm $NH_3$ | 18—20° | 65,02 | 31,20 | 96,22 | 1 : 0,720 |
| 21. | 10 g | 250 ccm $NH_3$ | 18—20° | 65,78 | 31,93 | 97,71 | 1 : 0,728 |
| 22. | 10 g | 200 ccm $NH_3$ + 200 ccm $H_2O$ | 80° | 66,96 | 30,13 | 97,09 | 1 : 0,675 |
| 23. | 10 g $NH_3$ z. Lsg. | 250 ccm $H_2O$ ausreichend | 18—20° | 66,80 | 28,75 | 95,55 | 1 : 0,645 |
| 24. | 20 g | 500 ccm Alk. | 20° | 64,35 | 31,03 | 95,38 | 1 : 0,723 |
| 25. | 20 g | 500 ccm Alk. | 78° | 65,15 | 31,41 | 96,56 | 1 : 0,723 |
| 26. | 78 g | 2000 ccm Alk. | 78° | — | — | — | 1 : 0,675 |
| 27. | 80 g | 2000 ccm Alk. | 78° | 63,85 | 30,40 | 94,25 | 1 : 0,714 |

Bei Nr. 7 wurden 3,41, bei Nr. 11 4,70, bei Nr. 14 5,91 % $H_2O$ gefunden. Die Präparate enthielten offenbar außer Wasser stets auch noch geringe Mengen Sauerstoff. Pyrophores Verhalten der getrockneten Niederschläge wurde nur in einem Falle, bei Nr. 26 beobachtet. Die Fällung des Cadmiums war in den meisten Fällen nicht quantitativ, obwohl meist viele Stunden Arsenwasserstoff durchgeleitet wurde. In dem vom $AsH_3$ befreiten Filtrat konnten höchstens Spuren von arseniger Säure nachgewiesen werden. Bei Versuch Nr. 17 wurden 30 ccm Cadmiumacetatlösung in einen ständig mit $AsH_3$ gefüllten und mit 300 ccm siedendem Wasser beschickten Kolben eingetropft. Zur Kontrolle wurde Arsenwasserstoff auch durch reines kochendes Wasser und ebenso durch siedenden Alkohol lange Zeit durchgeleitet. Abscheidung von Arsen wurde nicht beobachtet. Von den 19 Versuchen in wässriger Lösung liefern nur 3 Verhältniszahlen, die innerhalb der analytischen Fehlergrenze genau der Verbindung $Cd_3As_2$ entsprechen, nämlich Nr. 3, Nr. 15 u. Nr. 17, mit 0,670, 0,669, 0,662. Alle übrigen Werte der As-Verhältniszahl bewegen sich zwischen 0,60 u. 0,67. Lediglich der Wert von Nr. 6 mit 0,70 liegt noch höher. Es ergibt sich also tatsächlich, daß man nur ganz gelegentlich und zufällig eine Fällung bekommt, die genau der Verbindung $Cd_3As_2$ entspricht. Fast immer ist die Verhältniszahl für Arsen kleiner als 0,667. Temperatur und Konzentration der Cadmiumacetatlösung wurden erheblich variiert, scheinen jedoch ohne besonderen Einfluß auf die As-Verhältniszahl zu sein. Die Versuche Nr. 9 bis Nr. 13 wurden vollständig gleich und zu gleicher Zeit hintereinander geschaltet durchgeführt. Durch sie wurde geprüft, wie weit der Arsenwert bei völlig gleicher Versuchsanordnung streuen kann. Die gefundenen 5 Verhältniszahlen liegen ohne Ausnahme unter 0,667, streuen unter sich aber nur verhältnismäßig wenig.

Die aus ammoniakalischer Lösung ermittelten Werte zeigen einen mäßigen Anstieg der Arsenverhältniszahl mit steigender Ammoniakkonzentration, sodaß von den 4 Versuchen immerhin 3 eine As-Zahl geben, die größer ist als 0,667.

Die aus alkoholischer Lösung erhaltenen Niederschläge zeigen ausnahmslos Arsenzahlen, die größer sind als 0,667.

Die Erklärung der unter 0,667 liegenden Verhältniszahlen ist nicht einfach. Man muß wohl annehmen, daß die Fällung tatsächlich ein Gemenge verschiedener Arsenide ist, in der Hauptsache $Cd_3As_2$, daneben vielleicht $Cd_2As$. Die As-Verhältniszahlen über 0,667 kommen sehr wahrscheinlich dadurch zustande, daß anläßlich der Reaktion

von $AsH_3$ mit Cadmiumsalz ein kleiner Teil des $AsH_3$ in Arsen und Wasserstoff zerfällt. Das naszierende Arsen reagiert dann mit dem vorhandenen Arsenid unter Bildung eines höheren Arsenids. So kann etwa die Verhältniszahl 0,72 durch Annahme eines Gemenges der beiden Arsenide $Cd_3As_2$ und $Cd_5As_4$ erklärt werden.

### Analysenmethode.

Zur Analyse wurde die abgewogene Substanz in einem Becherglas mit verdünnter Natronlauge und einigen Tropfen Perhydrol übergossen und auf dem Wasserbade erhitzt, bis sie völlig weiß geworden war. Dann wurde sie mit Schwefelsäure gelöst und die Lösung auf ein bestimmtes Volumen gebracht. Aus einem aliquoten Teil wurde das Arsen durch Destillation und Titration mit 0,1 n-$KBrO_3$ bestimmt. Das Cd wurde aus einem besonderen Anteil nach der Methode von R. Berg (Z. f. anal. Chem. 71 [1927] 23 u. 321) mit 1,8-Oxychinolin gefällt. Die Fällung wurde abgesaugt, mit 10%iger HCl wieder gelöst und mit 0,1 n-$KBrO_3$ titriert. Das im Ueberschuß zugesetzte $KBrO_3$ wurde nach Zusatz von KJ mit 0,1 n-$Na_2S_2O_3$ zurücktitriert.

### Einwirkung von Salzsäure auf Cadmiumarsenid.

J. Krebs (l. c.) hatte qualitativ kurz festgestellt, daß entgegen den Angaben von Brukl $Cd_3As_2$ sich nicht vollständig in Salzsäure löst, sondern einen dunkelbraunen, nicht unbeträchtlichen Rückstand hinterläßt, der fast reines Arsen ist. Dieser Befund konnte bestätigt werden.

28. 2—3 g von Präparat Nr. 14 wurden mit 10%iger Salzsäure am Rückflußkühler längere Zeit gekocht. Man beobachtet zu Beginn starke Arsenwasserstoffentwicklung und gleichzeitige Rotbraunfärbung des Arsenids. Nach 2 Stunden wurde abfiltriert, das Filtrat enthielt viel Cadmium, aber kein Arsen. Das Kochen mit Salzsäure wurde solange fortgesetzt, bis im Filtrat kein Cadmium mehr gefunden wurde. Der dunkelbraune Rückstand enthielt 91,30% Arsen und 3,45% Cd.
Dieser Befund ist außerordentlich merkwürdig, da nach der Gleichung:
$$Cd_3As_2 + 6HCl = 3CdCl_2 + 2AsH_3$$
höchstens ein Präparat mit einer As-Zahl über 0,667 einen As-Rückstand liefern könnte. Ein weiterer Versuch wurde daher quantitativ angesetzt.

29. 1,1034 g von Präparat Nr. 11 (Cd : As = 1 : 0,629) wurden 2 Stunden unter Durchleiten von sauerstoffreiem Stickstoff mit 100 ccm 17%iger Salzsäure gekocht. Der

entweichende Arsenwasserstoff wurde aus dem Rückflußkühler durch mehrere Péligot-Rohre mit ammoniakalischer Silbernitratlösung geleitet. An diese schlossen sich Péligot-Rohre mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure zur Aufnahme des von dem $N_2$-Strom mitgeführten Ammoniaks an. Dann wurde der Gasstrom durch 2 Rohre mit Chlorcalcium und über $P_2O_5$ geleitet und schließlich über glühendes Kupferoxyd und durch einen gewogenen Chlorcalciumturm. Diese Anordnung mußte etwa bei der Auflösung gebildeten Wasserstoff als $H_2O$ am Ende des Systems quantitativ liefern. Der Arsenwasserstoff wurde dabei durch die ammoniakalische Silberlösung quantitativ absorbiert und konnte nachher daraus quantitativ bestimmt werden. Der Versuch lieferte jedoch nur 1,3 mg $H_2O$, d. h. eine Menge, die innerhalb der Versuchsfehler liegt. Der Auskochrückstand betrug 0,0608 g mit 83,22 % As und 2,54 % Cd. Durch die Silbernitratlösung waren 0,2305 g As absorbiert worden. Aus den angegebenen Werten läßt sich das Verhältnis des in Lösung gegangenen Cadmiums zu dem als $AsH_3$ entwichenen Arsen berechnen.

Cd gelöst : $AsH_3 = 1 : 0{,}477$.

Das Ergebnis ist sehr überraschend; es besagt, daß Salzsäure aus $Cd_3As_2$ $Cd_2As$ herauslöst.

30. Ein Parallelversuch bestätigte das Ergebnis. 1,0969 g von Präparat Nr. 7 (Cd : As = 1 : 0,652) wurden mit 100 ccm 33 %iger Schwefelsäure gekocht. Apparatur und Versuchsanordnung wie oben. Kochrückstand 0,0766 g mit 95,82 % As und 0,22 % Cd. As als $AsH_3$ aufgefangen 0,2313 g, Wasser in der Vorlage 0,5 mg. Es errechnet sich:

Cd gelöst : $AsH_3 = 1 : 0{,}484$.

Die normale Auflösungsgleichung für die Verbindung $Cd_2As$ ist, sofern nicht ein Arsenwasserstoff anderer Zusammensetzung entsteht, folgendermaßen zu formulieren:

$$Cd_2As + HCl = 2\,CdCl_2 + AsH_3 + 0{,}5\,H_2.$$

Da der durch die Gleichung geforderte Wasserstoff nicht gefunden werden konnte, wurde ein Versuch angesetzt, der es gestattete, die Zusammensetzung des entweichenden Arsenwasserstoffs festzustellen. Der im langsamen Stickstoffstrom entweichende Arsenwasserstoff wurde in einem an mehreren Stellen verengten, schwerschmelzbaren Rohr thermisch zerlegt, die quantitative Zerlegung wurde dadurch geprüft, daß die letzte erhitzte Stelle des

Rohres keinen Arsenspiegel zeigte. Das als Arsenspiegel niedergeschlagene Arsen wurde mit Salpetersäure aus dem Rohr quantitativ herausgelöst und dann bestimmt. Der zugehörige Wasserstoff wurde mit Kupferoxyd verbrannt und als $H_2O$ ausgewogen. Der Gasstrom wurde hinter dem Rückflußkühler des Zersetzungskolbens mit Chlorcalcium vollständig getrocknet.

31. 1,0115 g von Präparat Nr. 10 (Cd : As = 1 : 0,635) wurden mit 33 %iger $H_2SO_4$ gekocht und der entweichende Arsenwasserstoff in der angegebenen Weise in Arsen und Wasserstoff zerlegt. Der Versuch ergab die folgenden Werte:

$H_2O$ aus $AsH_3$: 0,0676 g,
As aus $AsH_3$: 0,1886 g,
As : H = 1 : 2,98,

Rückstand im Zersetzungskolben:
0,0905 g mit 93,50 % As,
Cadmium in Lösung gegangen: 0,6583 g,
Cd gelöst : $AsH_3$ = 1 : 0,43.

Das zuletzt aufgeführte Verhältnis weicht nicht unerheblich von dem erwarteten und zweimal gefundenen Verhältnis 1 : 0,50 ab. Es bleibt offen, ob irgend wo ein analytischer Fehler unterlaufen ist. Dagegen erweist das Verhältnis As : H = 1 : 2,98, daß der entweichende Arsenwasserstoff genau der Zusammensetzung $AsH_3$ entspricht.

32. Ein Parallelversuch, bei dem 1,1902 g mit 63,73 % Cd, 27,68 % As und Cd : As = 1 : 0,651 mit einer Lösung von 20 ccm konzentrierter $H_2SO_4$ und 80 ccm $H_2O$ zersetzt wurden, ergab:

As aus $AsH_3$: 0,2661 g,
$H_2O$ aus $AsH_3$: 0,0950 g,
As : H = 1 : 2,971,

Rückstand im Kolben:
0,0644 g mit 0,0562 g = 87,30 % As,
Cadmium gelöst: 0,7648 g,
Cd gelöst: $AsH_3$ = 1 : 0,52,
As gesamt : As Rückstand : As als $AsH_3$
= 1 : 0,187 : 0,808.

33. Ein weiterer Versuch wurde mit dem Präparat Nr. 25 (65,15 % Cd, 31,41 % As, % Cd + % As = 96,56, Cd : As = 1 : 0,723) durchgeführt. Dieses Präparat unterscheidet sich von den früher angewandten dadurch, daß das

Verhältnis Cd : As erheblich über 0,667 liegt. Angewandt 1,6687 g.

$As$ aus $AsH_3$: 0,3493 g,
$H_2O$ aus $AsH_3$: 0,1244 g,
$As : H = 1 : 2{,}964$,

Rückstand im Kolben: 0,1720 g mit 92,94 % As,
Cd in Lösung gegangen: 1,0520 g,
Cd gelöst : $AsH_3 = 1 : 0{,}498$.

Dieser Versuch bestätigt wiederum sehr scharf, daß tatsächlich $Cd_3As$ in Lösung geht. Der stets noch schwach cadmiumhaltige As-Rückstand ist hier erheblich höher, da das verwendete Präparat ebenfalls arsenreicher ist. Das Verhältnis As : H erweist wiederum, daß neben $AsH_3$ kein Wasserstoff entweicht, sonst müßte die H-Verhältniszahl höher sein, in völliger Uebereinstimmung mit den Versuchen, bei denen $AsH_3$ durch Silbernitrat quantitativ absorbiert wurde.

34. Bei einem weiteren Versuch wurden 2 g Cd-Arsenid (65,15 % Cd, 31,41 % As, Cd : As = 1 : 0,723) 42 Stunden mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, um festzustellen, ob nicht bei langer Versuchsdauer der Rückstand völlig frei von Cd zu erhalten ist. Es wurde gefunden, daß auch in diesem Fall noch Cd im Rückstande enthalten ist.

2,5771 g gaben 0,2932 g Rückstand mit 93,54 % As und 3,69 % Cd. Durch Differenzrechnung läßt sich ermitteln, daß bei diesem Versuch

Cd gelöst : As als $AsH_3 = 1 : 0{,}481$

ist. Damit wird das Ergebnis der vorhergehenden Versuche erneut bestätigt.

Das Cadmiumarsenid wird sehr leicht durch Salzsäure und Schwefelsäure zersetzt, dagegen nicht durch 2 % ige Essigsäure und nur ganz wenig im Verlauf von Stunden durch 50 % ige Essigsäure.

Durch die zahlreichen Versuche ist der Verlauf der Säureeinwirkung sichergestellt:

$CdAs_{0,62-72}$ gibt mit Salzsäure $CdCl_2$, $AsH_3$ und As, und zwar entsteht auf 2 Mol $CdCl_2$ 1 Mol $AsH_3$. Dagegen konnte der bei einem solchen Verlauf der Säureeinwirkung zu erwartende Wasserstoff nicht nachgewiesen werden. Es bestand die Möglichkeit, daß der Rückstand nicht elementares Arsen, sondern ein fester Arsenwasserstoff ist. Nach H. Reckleben u. J. Scheiber (Z. f. anorg. u. allgem. Chem. 70 [1911] 255) entsteht AsH bei der Zersetzung von Alkaliarsenid mit Wasser. Ferner existiert nach L. Moser u. A. Brukl (Mon f. Chem. 45 [1924] 25)

ein Tetraarsendihydrid $As_4H_2$. Von denselben Autoren wurde auch die Existenz von AsH erneut bestätigt. Mit ammoniakalischer Silbersalzlösung reagiert AsH unter Abscheidung von elementarem Silber und zwar werden auf 1 AsH 6 Atome Silber niedergeschlagen. Zur Prüfung, ob der aus Cadmiumarsenid mit Säure erhaltene Rückstand etwa festes Arsenhydrid sei, wurde dieser Rückstand mit ammoniakalischer Silbersalzlösung umgesetzt.

35. In einem Vorversuch ließ ich zunächst ammoniakalische Silbersalzlösung auf etwa 1 g feuchtes Cadmiumarsenid einwirken. Das abgeschiedene Silber wurde quantitativ bestimmt und ebenso im Filtrat das Arsen als $Mg_2As_2O_7$. Es wurde in Uebereinstimmung mit dem theoretisch geforderten Wert für $Cd_3As_2$ auf 1 As 8,02 Ag gefunden. Der Auskochrückstand desselben Präparats lieferte nach derselben Methode auf 1 As 5,34 Ag. Für AsH hätten 6 Ag gefunden werden müssen, für reines As 5 Ag. Der gefundene Wert 5,34 findet dadurch seine Erklärung, daß der Auskochrückstand noch erhebliche Mengen Cd enthielt, wie qualitativ gefunden wurde. Entsprechend ergaben sich für As nur 84,84 %.

36. Bei einem 2. Versuch enthielt der Rückstand von der Säureeinwirkung 92,51 % As und nur noch ganz geringe Mengen Cd. Bei der Behandlung mit ammoniakalischer Silberlösung schieden sich auf 1 As 5,08 Ag aus. Der Rückstand bestand also nicht aus festem Arsenhydrid, sondern aus elementarem Arsen.

Abschließend ergibt sich, daß die Angaben von A. Brukl, nach denen $Cd_3As_2$ in Säure sich vollständig auflöst unter Bildung von $CdCl_2$ und $AsH_3$, nicht richtig sind. Bei der Säureeinwirkung bleibt etwa ein Fünftel des Arsens vom Arsenid als elementares Arsen zurück mit einem sehr geringen Gehalt an Cadmium (0,2–2,5 %). Es ist anzunehmen, daß das Arsenid je nach der Form, in der es anfällt, mit Säure nicht restlos durchreagiert. Dadurch ist ein geringer Cadmiumgehalt des Rückstandes bedingt. Außer diesem Rückstand entsteht bei der Säureeinwirkung nur noch $CdCl_2$ und reiner Arsenwasserstoff $AsH_3$ und zwar im Verhältnis 2 : 1, d. h. $Cd_2As$ geht in Lösung. Ungeklärt bleibt die Auflösungsgleichung selbst hinsichtlich des Verbleibs des nach der nachfolgenden Gleichung geforderten Wasserstoffs:

$$2\,Cd_3As_2 + 12\,HCl = 6\,CdCl_2 + 3\,AsH_3 + As + 3\,H.$$

Die Zersetzung verläuft gleich unabhängig davon, ob die As-Zahl des Arsenids genau 0,667 oder kleiner oder größer ist.

## Der Verlauf der Reaktion zwischen Cadmiumsalz und Arsenwasserstoff.

Stellt man die Fällung von Cadmiumsalz mit Arsenwasserstoff in Parallele mit der $H_2S$-Fällung von Cadmiumsalz, so müßte man für die As-Verhältniszahl innerhalb der analytischen Fehlergrenzen stets 0,667 finden. Dieser Wert wird jedoch nur selten und offensichtlich zufällig erhalten. Die As-Zahlen streuen vielmehr zwischen 0,60 und 0,72.

Die Verhältniszahlen unter 0,667 sind vermutlich durch eine Sekundärreaktion mit überschüssigem Cd-Salz zu erklären. Primär gebildetes $Cd_3As_2$ reagiert mit noch vorhandenem Cd-Salz unter Bildung von arseniger Säure, während gleichzeitig elementar abgeschiedenes Cd in das Arsenid hineinreagiert. Wahrscheinlich aber verläuft die ganze Reaktion zwischen $AsH_3$ und Cadmiumsalz als Oxydations-Reduktionsreaktion, an die sich die Reaktion:

$$x\ Cd + y\ As = Cdx\ Asy$$

anschließt. Wenn die Reaktion tatsächlich so verläuft und wenn man annimmt, daß als Oxydationsprodukt von $AsH_3$ nicht nur As sondern in geringem Umfange auch $As_2O_3$ auftritt, kann jede Verhältniszahl für As gleich oder kleiner als 0,667 ihre Erklärung finden. Viel merkwürdiger erscheint es zunächst, daß die As-Zahl auch größer als 0,667 werden kann. Allerdings steht diese Beobachtung in Parallele mit den von J. Krebs (l. c.) gemachten Erfahrungen über die Reaktion von Nickelsalz mit $AsH_3$. Verhältniszahlen über 0,667 finden am besten dadurch ihre Erklärung, daß man annimmt, daß $AsH_3$ — irgendwie beeinflußt oder verursacht durch die Reaktion zwischen Cd-Salz und $AsH_3$ — in der Reaktionslösung in Wasserstoff und Arsen zerfällt und daß dieses naszierende Arsen mit dem schon vorhandenen Arsenid reagiert, wobei dann dessen Verhältniszahl größer werden muß als 0,667.

Es wurden Versuche unternommen, den nach der oben angenommenen Reaktion entstehenden Wasserstoff experimentell zu erfassen und quantitativ zu bestimmen. Zu diesem Zweck mußte Arsenwasserstoff völlig rein in die Metallsalzlösung eingeleitet werden. Deshalb wurde das bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Aluminiumarsenid entstehende Gas durch eine mit Aceton-Kohlensäureschnee gekühlte Vorlage geleitet, bis etwa 30–40 ccm verflüssigter Arsenwasserstoff ($AsH_3$) gewonnen waren. Das Gasentwicklungsgefäß wurde abgeschaltet und der reine Arsenwasserstoff langsam mit Stickstoff zusammen in die Metallsalzlösung eingeleitet. Die gesamte Apparatur wurde vorher durch Stickstoff luftfrei gemacht. Hinter dem Fällungsgefäß wurde der Gasstrom zur Vernichtung des nicht

verbrauchten Arsenwasserstoffs durch saure Permanganatlösung (etwa 7 Liter) geführt und anschließend durch ammoniakalische Silbernitratlösung geleitet, um festzustellen, ob $AsH_3$ durch das Permanganat quantitativ entfernt worden war. Dann wurde der Gasstrom mit $CaCl_2$ und $P_2O_5$ scharf getrocknet, über glühendes CuO geleitet und schließlich zur Absorption des gebildeten Wassers in einen gewogenen Chlorcalciumturm. Entstand bei der Umsetzung Cd-Salz — $AsH_3$ eine Fällung mit einer As-Zahl größer als 0,667, so konnte der in diesem Fall zu erwartende freie Wasserstoff in der angegebenen Apparatur am Ende als $H_2O$ ausgewogen werden. Ein zuerst mit Cadmiumsalz in dieser Weise durchgeführter Versuch verlief unbefriedigend. Deshalb wurde für die weitere Untersuchung die Reaktion zwischen Nickelsalz und $AsH_3$ herangezogen, die ganz entsprechend verläuft.

37. In eine Lösung von 20 g Nickelacetat in 2500 ccm Wasser und 5 ccm Eisessig wurde der verflüssigte Arsenwasserstoff eingeleitet. Am Ende des angegebenen Systems wurden 0,0724 g $H_2O$ gefunden. Die Menge des abfiltrierten Nickelarsenids betrug 6,3389 g mit 51,96 % Ni und 46,38 % As, Ni : As = 1 : 0,699. Insgesamt gefällt waren 3,4008 g Ni. Man gewinnt diese Zahl additiv aus der Menge und Zusammensetzung des abfiltrierten Arsenids und aus dem ebenfalls quantitativ bestimmten Ni, das als Arsenidspiegel an den Wänden des Gefäßes haftete (3,2935 g — 0,1073 g = 3,4008 g gefälltes Ni-gesamt). Gegenüber den 72,4 mg $H_2O$, die gefunden wurden, errechnet sich nach der Theorie eine Wassermenge von nur 49,9 mg.

38. In einem 2. Versuch — $AsH_3$ wurde dabei in die auf 80—90° C erwärmte Ni-Salzlösung eingeleitet — wurden 5,1188 g Ni-arsenid mit 51,86 % Ni und 47,68 % As, Ni : As = 1 : 0,720 ausgewogen. Also Ni im isolierten Präparat 2,655 g, Ni im Arsenidspiegel des Kolbens 0,2263 g, insgesamt gefälltes Ni 2,8813 g. Gefunden: 79,4 mg $H_2O$, errechnet: 70,7 mg $H_2O$.

Die beiden Versuche bestätigen, daß tatsächlich bei der untersuchten Reaktion Wasserstoff entsteht. Allerdings wurde im 1. Versuch erheblich zuviel Wasser gefunden. Als Erklärung hierfür müssen Versuchsfehler angesehen werden. Die Differenz von 8,7 mg $H_2O$ im 2. Versuch wird ohne weiteres verständlich, wenn man eine Versuchsdauer von 5—6 Stunden berücksichtigt.

In diesem Zusammenhang wurden noch eine Anzahl Ni-Arsenid-Fällungen durchgeführt, die hier nur kurz in Tabellenform wiedergegeben werden, da sie lediglich die von J. Krebs erzielten Resultate bestätigen.

Tabelle V.

| Nr. | Ansatz | Temp. | % Ni | % As | %Ni+%As | Ni : As |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 20 g Ni-acet. in 2500 ccm $H_2O$ | 20° | 49,53 | 50,83 | 100,36 | 1 : 0,804 |
| 2. | 10 g Ni-acet. in 1250 ccm $H_2O$ | 90° | 50,45 | 48,34 | 98,79 | 1 : 0,750 |
| 3. | 25 g Ni-acet. in 1000 ccm Alk. | 20° | 46,36 | 51,89 | 98,25 | 1 : 0,876 |
| 4. | 25 g Ni-acet. in 1000 ccm Alk. | 78° | 50,95 | 46,76 | 97,71 | 1 : 0,719 |
| 5. | 40 g Ni-acet. in 5000 ccm $H_2O$ | 20° | 49,84 | 50,01 | 99,85 | 1 : 0,786 |
| | | | % Co | | % Co+%As | Co : As |
| 6. | 20 g Co. acet. in 2500 ccm $H_2O$ | 20° | 40,05 | 57,83 | 97,88 | 1 : 1,135 |

39. Das Präparat Nr. 37 (Ni : As = 1 : 0,699) wurde 6 Tage mit HCl 1 : 1 am Rückflußkühler gekocht. Der Rückstand ergab:
51,20% Ni, 48,47% As, zusammen 99,67% Ni : As = 1 : 0,741.
Die As-Verhältniszahl steigt, wie schon J. Krebs zeigen konnte.

## Analyse der Nickelarsenide.

Die Einwage wurde zunächst mit Wasser befeuchtet, dann mit etwas Perhydrol und einigen ccm verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade völlig gelöst. Nach Zugabe von etwas festem NaOH und Verkochen des überschüssigen $H_2O_2$ wurde wieder angesäuert. Die klare Lösung wurde auf ein bestimmtes Volumen gebracht und daraus entsprechende Mengen für Ni-Bestimmung und As-Bestimmung abpipettiert. Das Ni wurde mit Dimethylglyoxim gefällt, das As wurde als $AsCl_3$ abdestilliert und mit $KBrO_3$ titriert.

Das Kobaltarsenid wurde in derselben Weise in Lösung gebracht. Die Bestimmung des Co erfolgte nach der Methode von G. Spacu u. J. Dick (Z. f. analyt. Chem. 71 [1927] 97) als $[CoPy_4(SCN)_2]$, das As wurde wie oben bestimmt.

## Analysenzahlen der Cadmiumarsenide.

| Nr. | Einwage | gelöst in ccm | ccm f. Cd | Verbr. KBrO₃ | ccm f. As | Verbr. KBrO₃ | Mittel Cd : As |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 1,0268 | 125 | 20 | 89,59 | 20 | 14,05 | 1 : 0,630 |
| | | | | 88,99 | | 14,05 | |
| 2. | 1,4709 | 150 | 15 | 68,53 | 25 | 17,30 | 1 : 0,605 |
| | | | | 68,68 | | 17,30 | |
| 3. | 1,0638 | 100 | 20 | 96,88 | 20 | 16,20 | 1 : 0,670 |
| | | | | 96,48 | | 16,20 | |
| 4. | 1,5555 | 200 | 25 | 91,91 | 25 | 14,73 | 1 : 0,640 |
| 5. | 0,8816 | 125 | 20 | 65,66 | 20 | 10,10 | 1 : 0,616 |
| | | | | 65,60 | | 10,10 | |
| 6. | 0,8750 | 100 | 20 | 83,19 | 20 | 14,65 | 1 : 0,700 |
| | | | | | | 14,45 | |
| 7. | 1,3191 | 150 | 25 | 102,28 | 25 | 16,76 | 1 : 0,652 |
| | | | | 103,20 | | 16,75 | |

| Nr. | Einwage | gelöst in ccm | ccm f. Cd | Verbr. $KBrO_3$ | ccm f. As | Verbr. $KBrO_3$ | Mittel Cd : As |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 8. | 1,0142 | 125 | 20 | 75,95<br>76,29 | 20 | 11,53<br>11,55 | 1 : 0,606 |
| 9. | 1,0710 | 100 | 15 | 74,60<br>74,68 | 15 | 12,00<br>12,10 | 1 : 0,646 |
| 10. | 1,7950 | 200 | 20 | 84,33<br>84,00 | 20 | 13,40<br>13,30 | 1 : 0,635 |
| 11. | 1,1276 | 125 | 20 | 84,26<br>84,81 | 20 | 13,35<br>13,30 | 1 : 0,629 |
| 12. | 1,3694 | 150 | 20 | 84,58<br>84,47 | 20 | 13,55<br>13,60 | 1 : 0,642 |
| 13. | 1,3224 | 125 | 15 | 75,40<br>75,18 | 20 | 15,80<br>15,80 | 1 : 0,630 |
| 14. | 1,2065 | 200 | 20 | 54,17<br>53,99 | 20 | 8,10<br>8,20 | 1 : 0,603 |
| 15. | 0,5882 | 200 | 25 | 34,13<br>33,84 | 40 | 9,10<br>9,10 | 1 : 0,669 |
| 16. | — | — | — | 44,93<br>45,01 | — | 11,60<br>11,60 | 1 : 0,645 |
| 17. | 0,5080 | 200 | 25 | 28,90<br>28,67 | 50 | 9,50<br>9,55 | 1 : 0,662 |
| 18. | 0,6004 | 200 | 25 | 34,83<br>34,74 | 50 | 11,10<br>11,10 | 1 : 0,625 |
| 19. | 0,7572 | 250 | 25 | 34,65<br>34,29 | 50 | 11,10<br>11,05 | 1 : 0,643 |
| 20. | 1,6477 | 200 | 25 | 95,05<br>95,56 | 25 | 16,95<br>16,95 | 1 : 0,720 |
| 21. | 1,2958 | 200 | 25 | 75,90<br>75,75 | 25 | 13,80<br>13,80 | 1 : 0,728 |
| 22. | 1,1595 | 200 | 25 | 69,16<br>68,96 | 25 | 11,70<br>11,65 | 1 : 0,675 |
| 23. | 1,1787 | 200 | 25 | 70,15<br>69,95 | 25 | 10,65<br>10,55 | 1 : 0,645 |
| 24. | 1,0181 | 150 | 25 | 77,72 | 25 | 14,05 | 1 : 0,723 |
| 25. | 1,3885 | 200 | 25 | 80,29<br>80,66 | 25 | 14,55<br>14,55 | 1 : 0,723 |
| 26. | 1,4572 | 200 | 25 | 75,69<br>75,49 | 25 | 12,80<br>12,70 | 1 : 0,675 |
| 27. | 1,3238 | 200 | 25 | 75,16<br>75,20 | 25 | 13,25<br>13,30 | 1 : 0,714 |

28. Auskochrückst. 0,2628 g gelöst zu 125 ccm; abpipettiert 50 ccm.
As-Best.: Verbr. ccm 0,1 n $KBrO_3$: 25,60 = 91,30 % As.
Cd-Best.: Verbr. ccm 0,1 n $KBrO_3$: 2,58 = 3,45 % Cd.

29. Auskochrückst.: 0,0608 g gelöst zu 125 ccm; abpipettiert 25 ccm.
As-Best.: Verbr. ccm 0,1 n $KBrO_3$:
1. 2,75, 2. 2,70 = 83,22 % As.
Cd-Best.: Verbr. ccm 0,1 n $KBrO_3$:
1. 0,34, 2. 0.09 = 2,54 % Cd.

$AsH_3$-Best.: $AsH_3$ in 150 ccm; abpipettiert 50 ccm.
Verbr. ccm 0,1 n $KBrO_3$: 20,50 = 0,2305 g As.

30. Auskochrückst. 0,0766 g gelöst zu 125 ccm; abpipettiert 30 ccm.
As-Best.: Verbr. ccm 0,1 n $KBrO_3$: 4,70 = 95,82 % As.
Cd-Best.: Verbr. ccm 0,1 n $KBrO_3$:
1. 0,19, 2. 0,19 = 0,22 % Cd.
$AsH_3$-Best.: $AsH_3$ in 150 ccm; abpipettiert 35 ccm.
Verbr. ccm 0,1 n $KBrO_3$: 14,50, 14,30 = 0,2313 g As.

31. Auskochrückst. 0,0905 g gelöst zu 50 ccm; abpipettiert 20 ccm.
As-Best.: Verbr. ccm 0,1 n $KBrO_3$:
1. 9,0, 2. 9,05 = 93,50 % As.
Cd gelöst zu 500 ccm aufgefüllt; abpipettiert 100 ccm.
Verbr. ccm 0,1 n $KBrO_3$:
1. 93,71, 2. 93,03 = 0,6583 g Cd in Lsg.
$AsH_3$-Best.: $AsH_3$ gelöst zu 100 ccm; abpipettiert 25 ccm.
Verbr. ccm 0,1 n $KBrO_3$: 12,58 = 0,1886 g As als $AsH_3$.

32. Cd-Arsenid 1,1964 g gelöst zu 150 ccm; abpipettiert 25 ccm.
As-Best.: Verbr. ccm 0,1 n $KBrO_3$:
1. 14,65, 2. 14,80 = 27,68 % As.
Cd-Best.: Verbr. ccm 0,1 n $KBrO_3$:
1. 90,89, 2. 90,00 = 63,73 % Cd.
Cd : As = 1 : 0,651.
Auskochrückst. 0,0706 g davon 0,0644 g gel. z. 100 ccm; abpipettiert 20 ccm.
As-Best.: Verbr. ccm 0,1 n $KBrO_3$:
1. 3,05, 2. 3,00 = 87,30 % As.
$AsH_3$-Best.: $AsH_3$ in 200 ccm gelöst; abpipettiert 25 ccm.
Verbr. ccm 0,1 n $KBrO_3$: 1. 8,90, 2. 8,85 = 0,2661 g als $AsH_3$.
Cd gelöst zu 500 ccm aufgefüllt; abpipettiert 50 ccm.
Verbr. ccm 0,1 n $KBrO_3$:
1. 54,37, 2. 54,50 = 0,7648 g Cd gelöst.

33. Auskochrückst. 0,1720 g gelöst zu 125 ccm; abpipettiert 25 ccm.
Verb. ccm 0,1 n $KBrO_3$: 1. 8,50, 2. 8,53 = 92,94 % As.
$AsH_3$-Best.: $AsH_3$ gelöst zu 200 ccm; abpipettiert 25 ccm.
Verbr. ccm 0,1 n $KBrO_3$:
1. 11,70, 2. 11,60 = 0,3493 g als $AsH_3$.
Cd-gelöst zu 500 ccm aufgefüllt; abpipettiert 50 ccm.
Verbr. ccm 0,1 n $KBrO_3$: 74,87 = 1,052 g Cd gelöst.

34. Auskochrückst. 0,1122 g gelöst zu 100 ccm; 35 ccm f. As, 20 ccm f. Cd.
As-Best.: Verbr. ccm 0,1 n $KBrO_3$:
1. 9,80, 2. 9,80 = 93,54 % As.

Cd-Best.: Verbr. ccm 0,1 n $KBrO_3$:
1. 0,59, 2. 0,59 = 3,69 % Cd.

35. Reduktionswert von Cd-Arsenid: etwa 1 g angewandt.
As-Best.: 250 ccm Lösung; abpipettiert 100 ccm.
Auswage an $Mg_2As_2O_7$: 1. 0,0933 g, 2. 0,0940 g = 0,0452 g As.
Ag-Best.: 250 ccm Lösung; abpipettiert 50 ccm.
Verbr. ccm 0,1 n $NH_4CNS$: 1. 24,15, 2. 24,24 = 0,2610 g Ag.
As : Ag = 1 : 8,02.
Auskochrückst. 0,1111 g mit ammoniak. $AgNO_3$-Lösung gekocht.
As-Best.: 250 ccm Lösung; abpipettiert 100 ccm.
Auswage an $Mg_2As_2O_7$: 1. 0,0776 g, 2. 0,0785 g = 0,0377 g As.
Ag-Best.: 250 ccm Lösung; abpipettiert 50 ccm.
Verbr. ccm 0,1 n $NH_4CNS$: 1. 13,44, 2. 13,44 = 0,1450 g Ag.
As : Ag = 1 : 5,34.

36. Auskochrückst. 0,3273 g mit ammoniak. $AgNO_3$-Lösung gekocht.
As-Best.: 250 ccm Lösung; abpipettiert 100 ccm.
Auswage an $Mg_2As_2O_7$:
1. 0,2516 g, 2. 0,2508 g = 0,1211 g = 92,51 % As.
Ag-Best.: 200 ccm Lösung; abpipettiert 25 ccm.
Verbr. ccm 0,1 n $NH_4CNS$: 1. 25,68, 2. 25,61 = 0,2767 g Ag.
As : Ag = 1 : 5,08.

37. Ni-arsenid 0,5891 g gelöst zu 150 ccm; abpipettiert 25 ccm.
Ni-Best.: Auswage an Ni-D:
1. 0,2517 g, 2. 0,2504 g = 51,96 % Ni.
As-Best.: Verbr. ccm 0,1 n $KBrO_3$:
1. 12,10, 2. 12,20 = 46,38 % As.
Ni : As = 1 : 0,699.

38. Ni-Arsenid 0,5808 g gelöst zu 150 ccm, abpipettiert 20 ccm.
Ni-Best.: Auswage an Ni-D:
1. 0,1986 g, 2. 0,1968 g = 51,86 % Ni.
As-Best.: Verbr. ccm 0,1 n $KBrO_3$:
1. 9,90, 2. 9,80 = 47,68 % As.
Ni : As = 1 : 0,720.

39. Auskochrückstand von Nr. 37 mit HCl 1 : 1 gekocht.
0,6020 g gelöst zu 150 ccm; abpipettiert 20 ccm.
Ni-Best.: Auswage an Ni-D:
1. 0,2030 g, 2. 0,2015 g = 51,20 % Ni.
As-Best.: Verbr. ccm 0,1 n $KBrO_3$:
1. 10,35, 2. 10,40 = 48,47 % As.
Ni : As = 1 : 0,741.

Analysenzahlen
der Nickelarsenide der Tabelle V.

| Nr. | Einwage | gelöst in ccm | ccm f. Ni | g Ni-D | ccm f. As | Verbr. K Br $O_3$ | Mittel Ni : As |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 0,5331 | 150 | 25 | 0,2174<br>0,2157 | 25 | 12,05 | 1 : 0,804 |
| 2. | 0,6250 | 200 | 25 | 0,1944<br>0,1935 | 25 | 10,05<br>10,10 | 1 : 0,750 |
| 3. | 0,5056 | 125 | 20 | 0,1854<br>0,1837 | 20 | 11,20<br>11,20 | 1 : 0,876 |
| 4. | 0,5819 | 200 | 25 | 0,1825<br>0,1822 | 25 | 9,05<br>9,10 | 1 : 0,719 |
| 5. | 0,6324 | 125 | 20 | 0,2486<br>0,2478 | 20 | 13,50 | 1 : 0,786 |
| | | | f. Co | Co-K | | | Co : As |
| 6. | 0,6066 | 150 | 25 | 0,3370<br>0,3378 | 25 | 15,60<br>15,60 | 1 : 1,135 |

Bei den Analysenzahlen der Ni-Arsenide bedeutet „Ni-D“ stets Ni-Dimethylglyoxim, bei Nr. 6 in obiger Tabelle „Co-K“ den Komplex $[CoPy_4(SCN)_2]$.

## Nachtrag.

### Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Kupfersalze.

Im Zusammenhang mit der Reaktion von Kupfersalz mit Phosphorwasserstoff wurden einige Versuche über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Kupfersalzlösungen gemacht. Die oxydierende Wirkung von Kupfer(II)-salz auf $H_2S$ läßt sich sehr gut erkennen, wenn man eine mit Kochsalz gesättigte Cu(II)-salzlösung mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt, das ebenfalls mit NaCl gesättigt ist. Man bekommt so lediglich eine weiße Fällung von Schwefel, während gleichzeitig die Kupfer(II)-salzlösung entfärbt wird. Die Fällung von $Cu_2S$ wird durch viel NaCl verhindert. Zu dem Versuch wurden 1 g $CuCl_2 . 2H_2O$ in 75 ccm gesättigter NaCl-Lösung verwendet. Setzt man $CuSO_4$ mit $Na_2S$ um, so bekommt man allerdings CuS. Läßt man auf dieses CuS eine Lösung von $CuCl_2 . 2H_2O$ in Kochsalzlösung siedend unter Stickstoff einwirken, so enthält die Lösung Cu(I)-salz und es verbleibt ein Rückstand von Schwefel. Weitere Versuche über die Einwirkung von $H_2S$ auf Kupfer(II)-salz ergaben, daß auch bei Gegenwart von weniger HCl in der Siedehitze die primäre Reaktion stets die Oxydation von $H_2S$ zu Schwefel ist.

Ueber eine eventuelle sekundäre Einwirkung von Kupfer(I)-salz auf $Cu_2S$ gibt der nachfolgende Versuch Aufschluß.

1. 20 g CuCl in 1500 ccm $H_2O$ und 50 ccm konz. HCl mit 50 g KCl gelöst und mit $SO_2$ quantitativ reduziert wurden nach dem Wegkochen des $SO_2$ mit einer unzureichenden Menge von $Na_2S$ gefällt (4,8 g $Na_2S \cdot 9H_2O$ in 100 ccm $H_2O$). Dann wurde noch $1\,^3/_4$ Stunden unter Stickstoff gekocht. Der mit KCl-Lösung, Wasser, Alkohol und Aether gewaschene, feucht analysierte Niederschlag gab:

$$Cu : S = 1 : 0{,}483.$$

2. In einem weiteren Versuch wurde gefälltes $Cu_2S$ mit HCl partiell wieder gelöst und die Zusammensetzung des Auskochrückstandes bestimmt. Der ganze Versuch wurde unter Ausschluß von Luft durchgeführt. Zur Darstellung von $Cu_2S$ wurden 100 g CuCl in 1500 ccm $H_2O$ mit 200 g KCl gelöst und die Lösung nach Zusatz von 50 ccm konz. HCl mit Hydraziniumsulfat zur Farblosigkeit reduziert und dann mit $H_2S$ gefällt. Ein kleiner für die Analyse abfiltrierter und getrockneter Teil ergab:

75,26 % Cu, 19,37 % S, 2,34 % Cl, 2,23 % $H_2O$, zus. 99,20 %,

$$Cu : S = 1 : 0{,}502.$$

3. Etwa 80 g $Cu_2S$ wurden mit Salzsäure bis auf 2,5 g gelöst. Der Rückstand ergab:

$$Cu : S = 1 : 0{,}565.$$

Das Ansteigen der S-Verhältniszahl, daß schon von J. Krebs beobachtet worden war, wird damit erneut bestätigt.

## Analysenmethode.

Zur Analyse wurde die Substanz in einem Erlenmeyer mit umgekehrtem Königswasser unter guter Kühlung übergossen. Der Erlenmeyer war durch einen mit Bromwasser gefüllten Péligot-Aufsatz verschlossen, um etwa entweichendes $SO_2$ quantitativ zu erfassen. Dann wurde auf dem Wasserbade bis zur völligen Lösung eventuell unter Zugabe von etwas Brom erwärmt. Aus einem entsprechenden Teil wurde das Cu titriert, aus einem anderen abpipettierten Volumen der Schwefel als $BaSO_4$ gefällt und ausgewogen.

## Analysenzahlen.

1. $Cu_2S$ feucht gelöst. Verbr. ccm 0,1 n $Na_2S_2O_3$:

$$1.\ u.\ 2.\ 6{,}74 = 0{,}0429\ g\ Cu.$$

Auswage an $BaSO_4$: 1. 0,0757 g, 2. 0,0764 g = 0,0105 g S
Cu : S = 1 : 0,483.

2. $Cu_2S$ 0,7355 g gelöst zu 100 ccm; abpipettiert 20 ccm.
Cu-Best.: Verbr. ccm 0,1 n $Na_2S_2O_3$:
1. 17,37, 2. 17,46 = 75,26 % Cu.
S-Best.: Auswage an $BaSO_4$:
1. 0,2103 g, 2. 0,2046 g = 19,37 % S.
Cl-Best.: 1. 0,5880 g, 2. 0,6098 g Einwage.
Auswage an AgCl: 1. 0,0550 g, 2. 0,0585 g = 2,34 % Cl.
$H_2O$-Best.: 0,8152 g Einwage;
Auswage an $H_2O$ 0,0182 g = 2,23 % $H_2O$.
Nach Abzug der auf 2,34 % Cl entfallenden 4,20 % Cu ergibt sich Cu : S = 1 : 0,502.

3. Auskochrückst. feucht gelöst.
Cu-Best.: Verbr. ccm 0,1 n $Na_2S_2O_3$:
1. 24,87, 2. 24,87 = 0,1581 g Cu.
S-Best.: Auswage an $BaSO_4$:
1. 0,3272 g, 2. 0,3278 g = 0,0448 g S.
Cu : S = 1 · 0,565.

## Zusammenfassung.

1. Die Verbindungen $CuBr.PH_3$, $CuJ.2PH_3$, $AgJ.0{,}5PH_3$ wurden zum ersten Mal dargestellt, die Existenz von $CuCl.PH_3$ wurde bestätigt.

2. Die Auffassung von R. Höltje, daß nur Molekülgitter $PH_3$ addieren, muß dahin erweitert werden, daß auch Jonengitter $PH_3$ addieren.

3. Aus neutraler, wässriger oder ammoniakalischer Kupfer(II)-salzlösung fällt $PH_3$ stets Niederschläge mit einer P-Verhältniszahl kleiner als 0,333, aus alkoholischer Kupfer(II)-salzlösung stets mit einer P-Zahl größer als 0,333. $Cu_3P$ selbst fällt nur aus Kupfer(I)-salzlösung.

4. Neutrale Cu(I)-salzlösung reagiert nicht mit $Cu_3P$. Dagegen oxydiert ammoniakalische Cu(I)-salzlösung den Phosphor von $Cu_3P$ teilweise zu $H_3PH_4$; entsprechend sinkt die P-Verhältniszahl des Phosphids.

5. Die Einwirkung von HCl auf $Cu_3P$ führt schließlich zu $Cu_5P_2$, zum mindesten wird stets ein Ansteigen der P-Zahl im Rückstande beobachtet.

6. Bei der Einwirkung von $AsH_3$ auf Cadmiumsalzlösung erhält man in neutraler wässriger Lösung $CdAs_{0,60-0,67}$, in stark ammoniakalischer und alkoholischer Lösung $CdAs_{0,68-0,73}$.

7. Bei der Säureeinwirkung auf Cd-Arsenid hinterbleibt ein Viertel des Arsens als elementares As ungelöst, während gleichzeitig $CdCl_2$ und $AsH_3$ im Verhältnis 2 : 1 entstehen. Es wird also aus $Cd_3As_2$ $Cd_2As$ herausgelöst.

8. Der Verlauf der Säureeinwirkung auf Kupferphosphid und Cadmiumarsenid ist völlig ungezwungen, wenn man annimmt, daß in diesen Körpern Verbindungen mit intermetallischem Charakter vorliegen.

---

Die vorliegende Arbeit wurde am Chemischen Institut der Universität Halle-Wittenberg ausgeführt. Die Anregung hierzu erhielt ich von Herrn Prof. Scholder. Für das mir gezeigte Wohlwollen und die stete Förderung und Unterstützung, die Herr Prof. Scholder mir und der Arbeit angedeihen ließ, möchte ich ihm auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen.

# LEBENSLAUF

Am 9. November 1906 wurde ich, Karl Pattock, in Posen geboren. Meine Eltern sind der Landesoberinspektor i. R. Paul Pattock und dessen Ehefrau Gertrud, geb. Oldenburg. Von Ostern 1913 bis Ostern 1916 besuchte ich die Mittelschule und danach das Augusta-Viktoria-Gymnasium zu Posen. Der Polenaufstand zwang meinen Vater, im Jahre 1920 nach Merseburg überzusiedeln. Ich besuchte das Reform-Realgymnasium zu Halle, das ich Ostern 1926 nach bestandener Reifeprüfung verließ. Darauf widmete ich mich an der Universität Halle-Wittenberg dem Studium der Chemie, Physik und Botanik und legte im Winter-Semester 1930 das erste und im Sommer-Semester 1932 das zweite Verbandsexamen ab. Von Oktober 1932 bis August 1934 war ich mit der Anfertigung meiner Doktorarbeit beschäftigt. Von Juni bis Dezember 1934 war ich mit der Verwaltung einer geteilten, außerplanmäßigen Assistentenstelle des Chemischen Instituts betraut. Seit Januar 1935 bin ich außerplanmäßiger Assistent am genannten Institut.

Meine Lehrer waren die Herren: Bernstein, Conrad, Hertz, Hoffmann, Karsten, v. Lippmann, Montfort, Reinhold, Scholder, Tubandt, Vorländer, Walther, Weitz, v. Wolff und Ziehen.

Eduard Klinz Buchdruck-Werkstätten Halle (Saale), Dölauer Str. 14
Spezialdruckerei für wissenschaftliche Werke und Dissertationen